

Une chaîne isolée  
de polyéthylène conserve-t-elle  
une transition vitreuse ?

par

Axel Poisvert

Mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de Magister Scientiae (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 03 avril 2021

Le 03 avril 2021

le jury a accepté de corriger le mémoire de Monsieur Axel Poisvert  
dans sa version corrigée.

Membres du jury

Professeur Armand Soldera  
Directeur de recherche  
Département de chimie  
Université de Sherbrooke

Professeur Yue Zhao  
Président rapporteur  
Département de chimie  
Université de Sherbrooke

Professeur Saïd Elkoun  
Jury externe  
Département de Génie  
Université de Sherbrooke

## SOMMAIRE

La transition vitreuse est un phénomène délicat à cerner dont certains tenants ou aboutissants sont toujours méconnus à ce jour. Une des inconnues est la compréhension de ce qui provoque le ralentissement spectaculaire de la dynamique moléculaire. Dans les faits, le temps de relaxation diminue de 13 ordres de grandeurs durant ce régime de transition.

Ce travail a pour but, dans un premier temps, de rendre compte des théories et de la phénoménologie de la transition vitreuse nous permettant d'inspecter une de ses facettes intrinsèques.

À la suite de cette étude, il nous a paru important de voir si une chaîne de polymère isolée pouvait parvenir à une transition vitreuse. C'est une question audacieuse qui divise les spécialistes de la transition vitreuse des polymères. Nous fournirons, de ce fait, une méthode efficace pour obtenir un état vitreux pour une chaîne isolée. Elle s'appuiera sur une procédure permettant de générer des configurations à différentes températures. Cette étude s'est faite sur des chaînes isolées de polyéthylène de différentes tailles (100, 175 et 250 monomères). Nous montrons ainsi que nous obtenons une  $T_g$  pour une chaîne isolée. De plus, la température de transition vitreuse obtenue semble indépendante d'un effet de taille. Ceci est somme toute conforme aux prévisions de la théorie du volume libre. On inspectera en détails les propriétés thermodynamiques et dynamiques liées à cette transition grâce à la mise en place de cette nouvelle méthode. Cette méthode nous permet de mettre en lumière une température de transition vitreuse en croisant des données énergétiques, de capacité calorifique et de temps de corrélation. Nous comparerons par la suite ces résultats aux données éprouvées obtenues à partir d'études dans le "bulk".

Les résultats montrés seront encourageants dans la définition d'une température de transition vitreuse mais certains résultats complémentaires encore en cours de discussion et de développement seront présentés comme l'énergie d'activation d'une chaîne. Ces résultats permettent de lier une énergie à une information structurale au moment de la transition.

Ce mémoire se clôturera par une exposition des solutions informatiques développées afin d'obtenir les résultats exposés.



## REMERCIEMENTS

Tout d’abord, mes plus sincères remerciements vont vers professeur Armand Soldera qui m’a permis de rejoindre le laboratoire de physico-chimie des matériaux (LPCM) suite à des études d’ingénieur. Professeur Soldera a été d’une grande aide et d’une grande patience. En effet, malgré mon parcours plus expérimental j’ai eu la chance de l’avoir comme guide dans le domaine de la recherche.

Ma gratitude va vers les membre du jury, les Professeurs Zhao, Elkoun et Soldera, qui ont rendus possible le bon déroulement de cette maîtrise malgré les temps compliqués qui ont marqué cette année 2020.

Je remercie Alexandre Fleury qui m’a aiguillé à mon entrée au laboratoire et qui m’a formé à la dynamique moléculaire en me partageant de son temps, des ressources, de son expérience et sans qui aucun de ces travaux n’aurait pu être menés à bien.

Je remercie aussi les membres du LPCM qui ont été d’un grand soutien tout au long de ces deux années de maîtrise et ont rendu cette expérience très agréable et gratifiante. Je souhaite remercier tout particulièrement René Alvarez qui par sa bienveillance et sa disponibilité m’a permis de grandir et d’atteindre les buts que je m’étais fixés.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers le département de chimie de Sherbrooke qui m’a accueilli pour la fin de mon diplôme d’ingénieur et m’a permis de continuer en maîtrise de recherche. Merci à Jean-Marc Chapuzet et plus largement à l’administration du département de chimie. De même que Huizhong Lu pour le support qu’il a fourni.

Finalement, j’aimerais remercier les financements et ressources de calcul tels que le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG), les Fonds de recherche nature et technologies du Québec (FRQNT), le Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), ainsi que les plateformes Calcul Québec et Calcul Canada.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 DÉFINITIONS DE LA TRANSITION VITREUSE</b>	<b>3</b>
1.1 Définition . . . . .	3
1.2 Phénoménologie . . . . .	5
1.2.1 Énergie interne . . . . .	5
1.2.2 Capacité calorifique . . . . .	6
<b>2 THÉORIES DE LA TRANSITION VITREUSE</b>	<b>9</b>
2.1 Théories de la transition vitreuse . . . . .	9
2.1.1 Turnbull-Cohen . . . . .	9
2.1.2 Limites de l'approche cinétique . . . . .	11
2.1.3 Gibbs-DiMarzio . . . . .	13
2.1.4 Adam-Gibbs et la coopérativité . . . . .	15
2.2 Objectifs . . . . .	17
2.3 Dynamique moléculaire . . . . .	19
2.3.1 Modélisation du système . . . . .	19
2.3.2 Choisir un intégrateur . . . . .	20
2.3.3 Conditions aux limites périodiques . . . . .	24
2.3.4 Champ de forces . . . . .	25
2.3.5 Thermostat . . . . .	27
2.4 Point de départ . . . . .	28
<b>3 Manuscript d'article : Does an isolated single chain of polyethylene keeps a glass transition ?</b>	<b>31</b>
3.1 Résultats et discussion . . . . .	31
3.1.1 Mise en place de la dynamique moléculaire . . . . .	31
3.2 Article . . . . .	34

3.3	Contribution des co-auteurs . . . . .	34
3.3.1	Abstract . . . . .	34
3.3.2	Introduction . . . . .	35
3.3.3	Methods . . . . .	36
3.3.4	Results . . . . .	38
3.4	Dynamics . . . . .	42
<b>4</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>47</b>
4.1	Précisions concernant l'article . . . . .	47
4.1.1	Sélection des données . . . . .	47
4.1.2	Capacité calorifique à volume constant . . . . .	53
4.1.3	Temps de relaxation . . . . .	55
4.1.4	Énergie d'activation . . . . .	57
	<b>Conclusion</b>	<b>59</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>63</b>
	<b>ANNEXE 1 : LAMMPS : économie de temps de calcul</b>	<b>69</b>
	<b>ANNEXE 2 : Python et adaptabilité</b>	<b>71</b>

## LISTE DES FIGURES

1	Schéma du comportement du volume et de l'énergie en fonction de la température d'un liquide formant verre avec (vert avant $T_m$ et sans cristallisation, jaune/rouge avant $T_m$ ) . . . . .	5
2	Schéma du comportement de la capacité calorifique en fonction de la température d'un liquide formant des verres avec (vert avant $T_m$ ) et sans cristallisation (jaune/-rouge avant) $T_m$ . . . . .	7
3	Représentation schématique du volume libre (gris)( $\Delta_f$ ) en fonction de la température . . . . .	10
4	Représentation schématique de l'évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction de la masse molaire . . . . .	11
5	Log de la viscosité en fonction du rapport $T_g/T$ extrait de (50)(License Springer nature et copyright clearance center 4895520359368 ) . . . . .	12
6	Rapport d'entropies en fonction du rapport de température extrait de (50) comprenant une projection en traits plein de cette évolution. En pointillés le comportement de verres parfaits (License Springer nature et copyright clearance center 4895520359368 ) . . . . .	14
7	Schéma de la température en fonction du temps pour la méthode «parallèle» . . .	18
8	Chaîne de Polyéthylène modélisée sur MaterialStudio . . . . .	19
9	Position d'un oscillateur harmonique en fonction du temps estimé par la méthode d'Euler. a) pas d'échantillonnage : $10^{-3}$ b) pas d'échantillonnage : $10^{-1}$ . . . . .	21
10	Espace des phases de la méthode d'intégration d'Euler . . . . .	21
11	Position d'un oscillateur harmonique en fonction du temps estimé par la méthode de Verlet. a) pas d'échantillonnage : $10^{-3}$ b) pas d'échantillonnage : $10^{-1}$ . . . . .	22
12	Espace des phases de la méthode d'intégration de Verlet . . . . .	22
13	Déroulement d'une intégration «saut de grenouille» . . . . .	23
14	représentation schématique de conditions aux limites périodiques latérales en 2 dimensions . . . . .	24



15	Molécule de polyéthylène dans la boîte simulation(bleu) . . . . .	25
16	Évolution de la température en fonction du temps lors d'une dynamique moléculaire «séquentielle» . . . . .	29
17	$C_V$ en fonction de la température tirée de (41) . . . . .	29
18	a) niveaux d'énergies calculés pour PCFF b) Énergie d'activation pour une chaîne de PE calculé : avec conséquences (rouge), sans conséquences (bleu) et en prenant en compte les deux (noir). a et b extrait de (44) . . . . .	30
19	Quenching process in (a) usual with a depiction of the cooling rate (blue lines) and the portion necessary to make the dynamic converge (red lines) and (b)proposed method (right side) with the selected part of the dynamics that correspond to the time when every step has had time to converge . . . . .	37
20	Constant volume heat capacity in function of the temperature for various chain length using the parallel method . . . . .	39
21	Total intern energy in function of the chain length and the method used . . . . .	40
22	fitting of constant volume heat capacity in function of the temperature . . . . .	41
23	Comparison of three methods using constant volume heat capacity . . . . .	42
24	Torsion auto correlation function in function of time . . . . .	43
25	In green : data obtain via sequential method of an isolated 250 monomers PE chain. In red : bulk data obtained from sequential method with 10 chains of PE being 250 monomers long. In blue : data obtained via parallel method with an isolated chain of PE being 250 monomers long . . . . .	44
26	$C_v$ en fonction de la température pour différents pas de temps de la dynamique moléculaire . . . . .	47
27	Énergie totale interne en fonction de la température . . . . .	49
28	Énergie totale interne en fonction de la température pour différentes tailles de chaîne. . . . .	50
29	Capacité calorifique à volume constant en fonction de la température pour différentes tailles de chaîne. . . . .	53
30	Fonction d'auto-corrélations de torsion en fonction du logarithme de la température. Le graphique de gauche est extrait de (63). Le graphe de droite est obtenu par la méthode parallèle d'une chaîne isolée . . . . .	55
31	En vert : données obtenues par méthode séquentielle sur une chaîne isolée de 250 monomères de PE. En rouge : données obtenues par méthode séquentielle sur 10 chaînes de 250 monomères de PE. En bleu : données obtenues par méthode parallèle sur une chaîne isolée de 250 monomères de PE . . . . .	56

32	Logarithme de la fréquence des transitions angulaires avec conséquences en fonction de l'inverse de la température. . . . .	57
33	Énergie d'activation de torsion pour les transitions angulaires avec conséquence en fonction de la température. Entre les pointillés se trouve la zone de transition vitreuse suggérée par l'observation de l'énergie totale interne. la limite entre zone grise et blanche est l'énergie d'activation où apparaissent les phénomènes coopération calculés par Godey [44] (cf. Figure 18). . . . .	58
1	schéma de répartition des calculs sur le processeur méthode statique . . . . .	69
2	schéma de répartition des calculs sur le processeur méthode dynamique . . . . .	70
3	Principe de fonctionnement de la récupération des transitions . . . . .	72

## INTRODUCTION

Du point de vue de la vulgarisation scientifique, sans expliquer le phénomène, on veut montrer l'influence de la température sur le monde qui nous entoure. À ce titre, un ruban élastique est plongé dans une cuve d'azote liquide. Suite à cette manipulation, le ruban qui fut malléable et extensible devient rigide à sa sortie de la cuve. De plus, à chaque manipulation le ruban se casse sans jamais s'étirer, l'élastique est alors devenu un solide cassant. On retrouve cet effet qu'a le refroidissement très rapide, qui semble être lié aux verres dans les sciences de la vie et de la terre, dès lors que l'étude des roches volcaniques est abordées. Les verres ont des propriétés spécifiques qui dépendent de leur fabrication ou composition. L'état vitreux est le nom donné à un groupe de matériaux qui se comportent comme des verres, c'est à dire que ce sont des solides qui n'ont pas d'ordre au niveau moléculaire. Ils présentent une structure de type amorphe.

Dans l'industrie et la vie quotidienne, le verre est partout. Par exemple, le verre sous forme de fibres est présent de l'isolation des bâtiments à l'automobile en passant par les télécommunications avec les fibres optiques (1, 2). Ces applications en appellent d'autres sous d'autres formes comme, pour n'en citer qu'une parmi tant d'autres, les verres correcteurs des lunettes. Hors de l'industrie, les verres ponctuent la vie d'un étudiant au laboratoire LPCM.

Un verre n'est pas seulement la matière dont est fait le contenant ou même les vitres des bâtiments(3). Malgré leur apparente simplicité, les verres sont un sujet qui interroge autant les chercheurs que les industriels ou, certains étudiants.

Les verres sont donc présents sous une pléthore de formes et sont ainsi difficiles à cerner en tant que matériaux et du fait que la notion d'état vitreux est difficile à approcher il n'est pas non plus aisé de les catégoriser. En fait, si cet état était défini clairement il suffirait de se référer à un comportement type pour pouvoir définir ce qu'est un verre et ce qui n'en est pas un. Classiquement, les états de la matière sont au nombre de quatre : solide cristallin, liquide, gaz et plasma. Ainsi, "vitreux" n'est pas à proprement parlé un état de la matière bien qu'il ne soit clairement pas un gaz ou un plasma et n'est ni un liquide malgré les apparences microscopiques.

piques ni un solide cristallin.

C'est dans la recherche d'une explication des mécanismes engendrant la transition vitreuse que naît le besoin de mettre en place des modèles. C'est à dire une représentation simplifiée de la réalité qui permet d'élaborer des théories. D'où notre volonté de mettre en place et observer un système simplifié tel qu'une molécule isolée. Cependant les observations expérimentales sont nécessairement réalisées avec de la matière condensée et c'est pourquoi l'attrait de la modélisation est dirigé en grande partie sur des «bulks».

C'est dans ce contexte de difficulté à cerner les verres et dans la volonté d'observer la  $T_g$  de façon inédite que vient la nécessité de définir cette famille de matériaux qu'est celle des verres. En fait, la vision exploratoire de vérifier si une chaîne isolée possède une  $T_g$ , nous oblige à présenter une vision large de ce qu'est un verre.

# CHAPITRE 1. DÉFINITIONS DE LA TRANSITION VITREUSE

## 1.1 Définition

Une première tentative de proposer une définition rigoureuse est proposée par G. Tammann (4). Selon lui un matériau solide non cristallin se trouve à l'état vitreux. Cette première définition entraîne une nouvelle source de questionnement : Qu'est ce qu'un solide non-cristallin ou solide amorphe ? Dans notre cas d'une chaîne isolée qu'est ce que cela pourrait signifier ? Ce matériau solide non-cristallin serait un hybride entre liquide et solide qui posséderait un ordre uniquement à courte distance et une structure microscopique proche ou similaire à un liquide. Pour notre chaîne, elle serait donc figée dans une conformation aléatoire.

Cette ambiguïté n'a pas manqué de soulever des interrogations. Ainsi, cinquante ans après Tammann, H.Scholze propose la définition suivante d'un verre : «d'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu, figé» (5, 6). Avec cette définition c'est l'organisation à l'échelle moléculaire de la matière qui est mise en avant par la description d'un liquide. Les propriétés mécaniques du solide sont quant à elles reléguées au second plan par le fait que ce liquide soit figé. Ce que cette définition apporte est l'origine même du verre. Dans notre cas nous serions capable de déceler un changement de comportement au niveau moléculaire au moment du passage de liquide à verre , un phénomène qui est relié à la mobilité de la chaîne. Le verre est donc originellement un liquide qui a subi une surfusion et ainsi cette surfusion définit une passerelle du liquide au verre. Le principe de la surfusion est d'empêcher la cristallisation et donc la structuration du liquide par un refroidissement rapide. Il est ainsi décrit comme le liquide qui, malgré un refroidissement rapide, reste liquide alors qu'il a dépassé la température de fusion. Néanmoins, après la proposition de cette définition, des verres par dépôts gazeux ou des verres chimiques ont pu être observés ou mis en forme. Ceci contredit la définition de Scholze pour qui le verre est d'origine liquide. Bien que ces exceptions soient notables, notre

approche en utilisant une dynamique moléculaire est conforme à cette définition.

La provenance d'un verre semble dès lors ne plus être totalement suffisante pour définir un verre. C'est pourquoi une autre définition ne prenant pas cet aspect est énoncée par J. Zarzycki "Un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse" (7). Cette définition englobe les propriétés mécaniques des verres en précisant que le verre est un solide tout en gardant l'aspect non cristallin. La définition mentionne le défaut d'ordre des verres par leur non cristallinité et se défait d'une notion de provenance par un "phénomène" de transition vitreuse. Ces définitions donnent, certes, un cadre général pour observer la transition vitreuse d'une chaîne isolée mais elles ne révèlent pas de comportement intramoléculaire propre et typique de cette transition. Néanmoins, ce phénomène est assez bien connu à force d'observations et de recherches. On a, grâce au grand intérêt porté à la transition vitreuse par la communauté scientifique, des connaissances sur la transition vitreuse qui reposent en grande partie sur des observations phénoménologiques qui précisent des axes potentiels d'investigation.

## 1.2 Phénoménologie

### 1.2.1 Énergie interne

Les relations phénoménologiques sont des relations supportées par l'expérimentation. Dans le cadre thermodynamique ces relations concernent en premier lieu un comportement d'une propriété externe (8). Ainsi, la Figure 1 représente l'énergie ou le volume en fonction de la température. On peut y voir différents comportements.

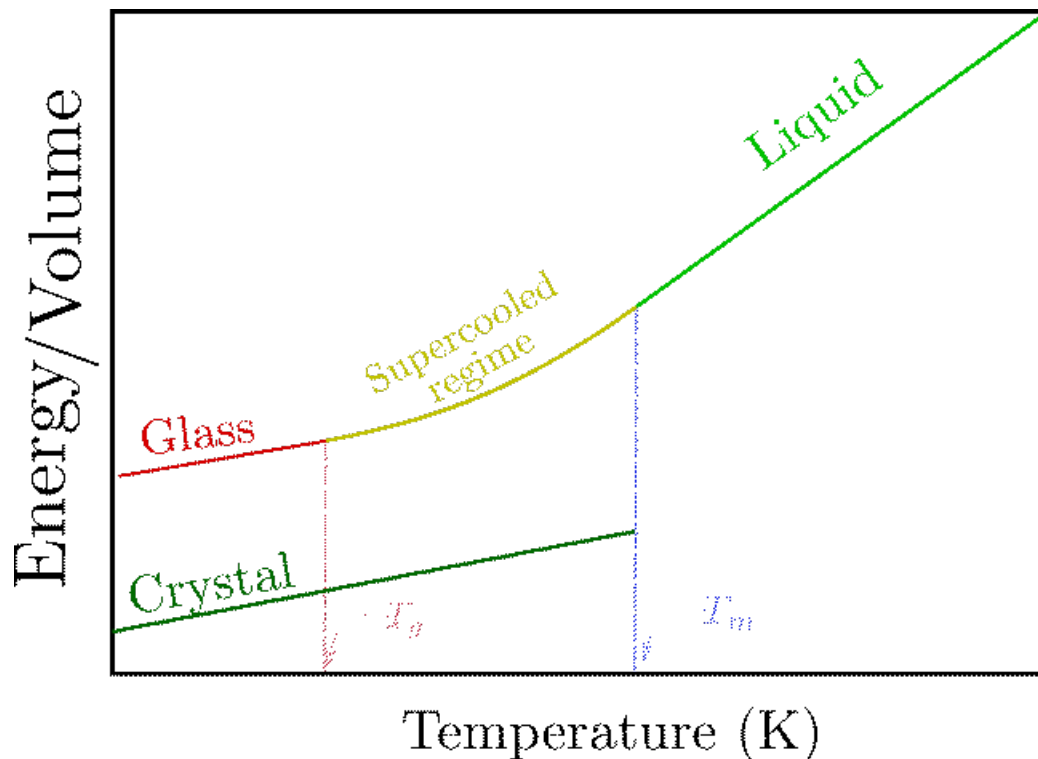


Figure 1 – Schéma du comportement du volume et de l'énergie en fonction de la température d'un liquide formant verre avec (vert avant  $T_m$  et sans cristallisation, jaune/rouge avant  $T_m$ )

Dans la Figure 1 nous avons en vert le comportement du cristal qui présente une transition thermodynamique du premier ordre au sens de Ehrenfest, dont la spécificité est une discontinuité de la première dérivée de la fonction d'état à la température de fusion. Cette discontinuité correspond aussi à la température de cristallisation du système. En revanche cette cristallisation n'est pas souhaitable pour l'obtention d'un verre et suivant la définition de Scholze il faut trouver un moyen de rejoindre un régime surfondu. Pour cela on augmente la vitesse de refroidissement comme pour les roches volcaniques ou l'élastique plongé dans l'azote. Ce refroidissement rapide empêche la nucléation qui mène à l'obtention de la phase cristalline. Dans

un même temps cette vitesse de refroidissement joue aussi un rôle dans la valeur de l'énergie interne du verre comme le montre la figure 1 et est un critère déterminant dans la formation de verres (8). Par conséquent, sans une nucléation le matériau garde sa structure liquide à une température à laquelle il devrait être un cristal pour le reste du refroidissement. Cependant bien que théoriquement très révélatrice l'énergie interne est, dans les faits, difficile à obtenir. Comme le montre la Figure 1, le volume (ou la densité) pourrait jouer ce rôle. Cependant, il nous faut une propriété qui puisse être calculée pour une chaîne isolée, et qui soit aussi possible d'être obtenue expérimentalement. Il nous faut donc une observable traduisant ce changement de comportement tout en étant mesurable expérimentalement. Pour ce faire nous avons considéré la capacité calorifique.

### 1.2.2 Capacité calorifique

La capacité calorifique, à volume constant dans notre cas, est définie comme (8) :

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [1.1]$$

Cette formule n'est valable en dynamique moléculaire que dans les conditions de limite thermodynamique soit le nombre d'atomes et le volume tendent vers l'infini, tout en ayant le rapport des deux, soit la densité, constant. Compte tenu du nombre réduit d'atomes, la formule de  $C_v$  à partir des fluctuations est préférée :  $C_v = \frac{\text{Variance de l'énergie}}{(k_B * T^2)}$

Cette fonction réponse nous permet de comparer le comportement d'une chaîne isolée de polyéthylène avec le comportement d'un "bulk".



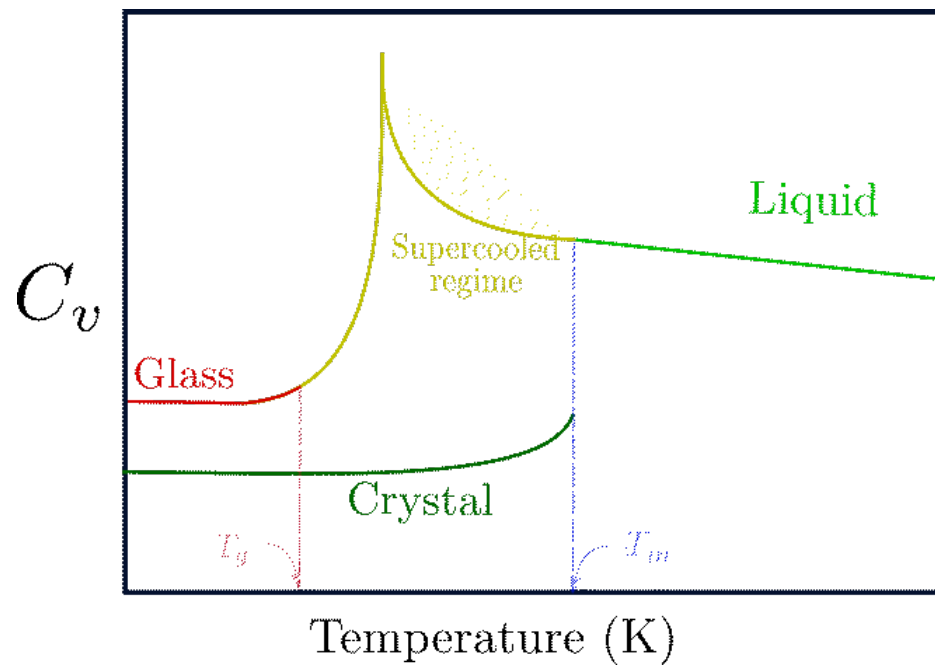


Figure 2 – Schéma du comportement de la capacité calorifique en fonction de la température d'un liquide formant des verres avec (vert avant  $T_m$ ) et sans cristallisation (jaune/rouge avant  $T_m$ )

Dans la Figure 2 les comportements de  $C_v$  d'un matériau ne formant pas de verre et celui cristallisant à la température de cristallisation sont représentés. Comme précédemment on ne retrouve plus le processus de dissipation brusque de chaleur pour les verres. Cela confirme qu'il n'y a pas à proprement parler de changement structurel entre le liquide, le liquide surfondu et le verre. En revanche on observe un comportement intéressant qui pourrait nous permettre de reconnaître la transition vitreuse. Ce comportement est le pic de capacité calorifique dans le régime surfondu qui peut traduire un phénomène de relaxation.

L'étude des phénomènes de relaxation peut s'avérer crucial dans les investigations sur une chaîne isolée. Ces phénomènes nous informent sur la dynamique interne des verres. Ils se traduisent avec la mesure de certains temps spécifiques qui sont liés aux mouvements de chaîne. Il s'avère que proche de la température de transition vitreuse, les temps caractéristiques deviennent très importants, c'est à dire que la dynamique des chaînes y est extrêmement lente. Ainsi, les atomes, et chaînes de polymère semblent figés dans la configuration du liquide pour se comporter comme dans un solide.

Avec ces observations faites, nous avons révélé un comportement typique des verres mais moins que restreindre la famille des verres il fait entrer d'autres matériaux dans cette vision. Les verres métalliques qui sont des alliages amorphes dont les propriétés élastiques sont élevées tout en restant des métaux (10, 61), présentent aussi des comportements de verres hors du "bulk". Aussi bien que des verres de spin qui sont des alliages de métaux comprenant des impuretés magnétiques et dont les spins d'Ising placés aléatoirement et bien que subissant des effets de couplages sont figés. Dans notre cas, en parlant du polyéthylène, on parlera de verres organiques. Dans ce chapitre, nous avons pu nous familiariser avec les verres. Le prochain chapitre est consacré aux principales théories qui ont cours. Nous verrons dans quelle mesure la transition vitreuse associée à une seule chaîne peut être appréhendée.

## CHAPITRE 2. THÉORIES DE LA TRANSITION VITREUSE

### 2.1 Théories de la transition vitreuse

Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, une des plus grandes ambiguïtés concerne la nature physique des verres. En somme, les verres tiennent-ils plus du liquide ou du solide ? Pour tenter de trancher cette question et ainsi déceler des comportements moléculaires plusieurs approches ont été mises en place. Plusieurs de ces approches sont expérimentales comme la spectroscopie diélectrique, qui peut informer sur les processus  $\alpha$  avec des spectres de perte diélectrique, ou la cartographie des relaxations segmentales qui indique les processus  $\beta$ . D'autres méthodes sont informatiques et tentent de lier expérience et théorie comme la dynamique moléculaire qui donne de la flexibilité, aussi bien dans les comportements observables que les systèmes observables comme nous le verrons plus tard (11–13, 41). Celle que nous choisissons doit pouvoir discriminer les verres d'un point de vue moléculaire et serait susceptible de se manifester sur une chaîne isolée. L'approche que nous préconisons est d'observer le mouvement des molécules composant les verres.

Le comportement et l'interprétation physique de la fluidité  $\phi = \frac{1}{\eta}$  (15) qui, dans les faits, est la mesure de la capacité qu'a un liquide à couler semblait adaptée pour interpréter le passage de l'état liquide à un état solide au niveau moléculaire.

Dans ce chapitre nous verrons des théories développées pour décrire les verres et des mentions particulières à des verres, autres qu'organiques, seront faites.

#### 2.1.1 Turnbull-Cohen

De nombreux travaux (15) sur les liquides, précédents ceux sur les verres, se concentraient sur la fluidité ou la viscosité. Cependant, ni la fluidité ni la viscosité ont été utilisées en tant que telle pour traiter les verres. Dans leur description des verres, c'est une quantité directement

proportionnelle à la fluidité qui a d'abord intéressée Turnbull et Cohen [(16) : le coefficient de diffusion  $D$  donné par la relation de Stokes-Einstein suivante :

$$D = \left( \frac{kT}{3\pi a_0} \right) \phi \quad [2.1]$$

Où  $T$  est la température,  $k$  la constante de Boltzmann,  $a_0$  est le diamètre moléculaire et  $\phi$  la fluidité.

Cette relation donne lieu à l'introduction d'une nouvelle quantité que les auteurs appelleront volume libre ( $v_f$ ) qui est défini comme suit (17) :

$$v_f = \bar{V} - v_0 \quad [2.2]$$

qui s'inscrit dans une définition du coefficient de diffusion comme suit :

$$D = A e^{\frac{-\gamma v^*}{v_f}} \quad [2.3]$$

Où  $A$  et  $\gamma$  sont des constantes,  $v^*$  correspond au volume moyen vide et  $v_f$  le volume libre. Grâce à cette formulation de  $D$  il est possible de corrélérer un volume lié aux verres à un volume d'excès ( $\Delta_v$ ) qui se trouve relié de façon déterminante (Figure 3) à la température de transition vitreuse vue plus tôt.

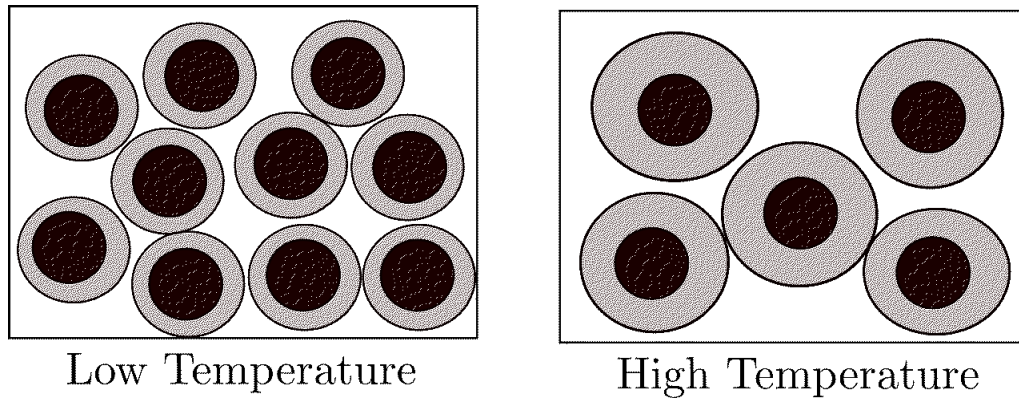


Figure 3 – Représentation schématique du volume libre (gris)( $\Delta_f$ ) en fonction de la température

Cette quantité de volume libre se retrouve concrètement dans l'équation de Fox-Flory, dont le comportement de la  $T_g$  en fonction de la masse en nombre est représentatif de l'effet des bouts de chaîne plus important sur le volume libre (18) :

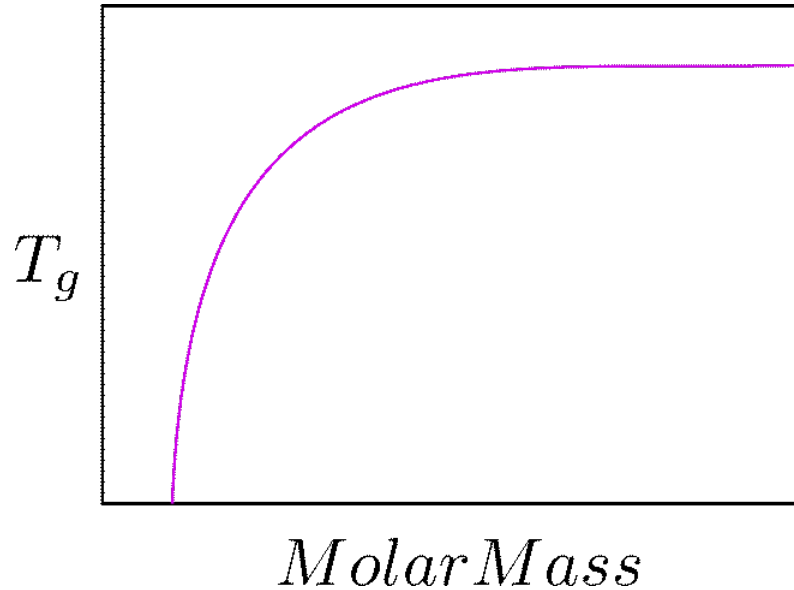


Figure 4 – Représentation schématique de l'évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction de la masse molaire

La Figure 4 montre ainsi que plus les chaînes sont petites, plus il y a de volume libre et donc plus la  $T_g$  est basse. En effet, plus la part des bouts de chaînes est grande par rapport à la taille de la chaîne au complet plus son volume libre est grand car les bouts de chaîne sont moins contraints que leurs homologues en milieu de chaîne. La mobilité des chaînes courtes est donc accrue et l'énergie thermique requise pour les mettre en mouvement diminue d'où le profil de la  $T_g$  en fonction de la masse molaire observée à la Figure 4. Le volume libre est lié à un encombrement et donc à des interactions intermoléculaires. Il va être pertinent de constater comment la  $T_g$  d'une chaîne isolée peut évoluer avec la masse molaire.

### 2.1.2 Limites de l'approche cinétique

La théorie mise en place par Turnbull et Cohen est attractive car elle a mené à une description cinétique de la transition vitreuse. La description dans le théorie du volume libre semble expliquer les valeurs de  $T_g$  relatives entre polymères (50). Cependant elle n'explique pas les processus moléculaires qui donnent naissance à tant de variations de  $T_g$  en fonction de la

vitesse de refroidissement ou de fluidité. Le point crucial est que le volume libre reste très difficile à atteindre expérimentalement. On a une asymétrie où une théorie explique bien la pratique mais la pratique peut difficilement utiliser la théorie.

Il s'avère aussi que malgré tout, la limite entre le liquide et le verre définie par la cinétique est arbitraire et reste mal délimitée.

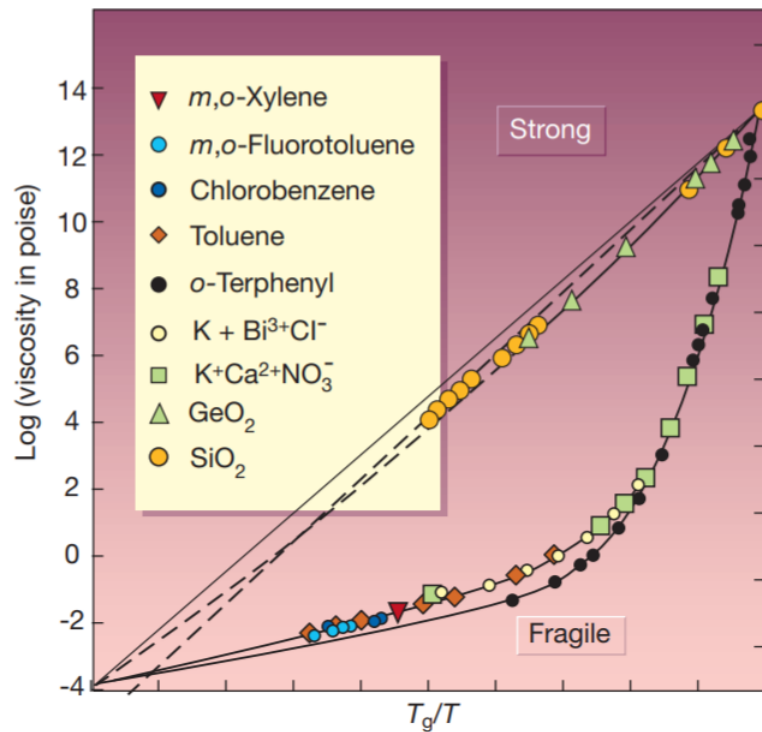


Figure 5 – Log de la viscosité en fonction du rapport  $T_g/T$  extrait de (50)(License Springer nature et copyright clearance center 4895520359368 )

Comme on peut le voir sur la représentation graphique (Figure 5) du logarithme de la viscosité en fonction de la température de transition vitreuse par l'inverse de la température du système, on a deux comportements cinétiques complètement différents pour les verres forts et faibles mais la même définition cinétique. Dans les faits l'état vitreux est atteint lorsque la viscosité du système atteint  $10^{13} Poise$ . En fait, on ne peut pas aisément mesurer expérimentalement des viscosités plus élevées.

Il serait donc plus pratique d'observer une délimitation plus claire que celle présentée par la

théorie cinétique pour pouvoir définir une température de transition vitreuse et par la même se pencher sur une théorie révélant ou débouchant sur l'observation de comportements purement intramoléculaire. Toutefois, les études sur la transition vitreuse ont principalement porté sur de grandes échelles. Au LPCM, on s'intéresse d'avantage à une vision de la transition vitreuse aux échelles de distances plus basses, aux niveaux moléculaires et atomistiques. Pour ça il faut s'intéresser à des données caractéristiques de ces échelles de grandeurs et de types d'interactions en lien avec des phénomènes variant selon la température. Ces données sont issues de la thermodynamique de la transition vitreuse.

### 2.1.3 Gibbs-DiMarzio

Dans une étude sur l'entropie des liquides formant des verres, on remarque que l'entropie des liquides formant des verres diffère de l'entropie de leur cristal. Kauzmann fait alors une observation surprenante basée sur plusieurs hypothèses (20).

Dans la Figure 6 où est reporté le rapport d'entropies en fonction du rapport de température, en se référant à la courbe pleine de l'acide lactique à des températures plus élevées que  $T_g$ , le comportement linéaire indique qu'il n'y a aucune restructuration moléculaire. De ce fait, la linéarité peut être prolongée au-delà de  $T_g$ . Celle-ci intercepte l'axe des abscisses à une température non nulle. Ceci voudrait alors dire que l'entropie du verre est inférieure à celle du cristal, ce qui est impossible. Ce paradoxe est nommé d'après le chercheur qui l'a mis en évidence : Kauzmann.

Pour pallier cette aberration d'une entropie de verre inférieure à celle de son cristal, Gibbs et DiMarzio élaborent une théorie (51). Pour cela ils partent du principe établi que la transition vitreuse n'est pas une transition du premier ordre et ont cherché à savoir si elle ne serait pas une transition thermodynamique du second ordre qui correspond à une transition de phase continue. Cela serait au premier abord en accord avec ce qui est observé. Comme mentionné dans la théorie du volume libre, la phase vitreuse semble avoir une spécificité par rapport à la phase à plus haute température observées auparavant. Les auteurs appelleront cette spécificité «entropie d'excès» qui n'est pas sans rappeler  $\Delta_v$ , le volume d'excès. Cette entropie libérée de l'entropie de vibration inhérente à toute molécule sera ensuite catégorisée comme une entropie de configuration qui est dans les faits une entropie relevant des mobilités intramoléculaires en phase solide. C'est cette entropie de configuration qui explique les courbes pointillées (Figure 6).

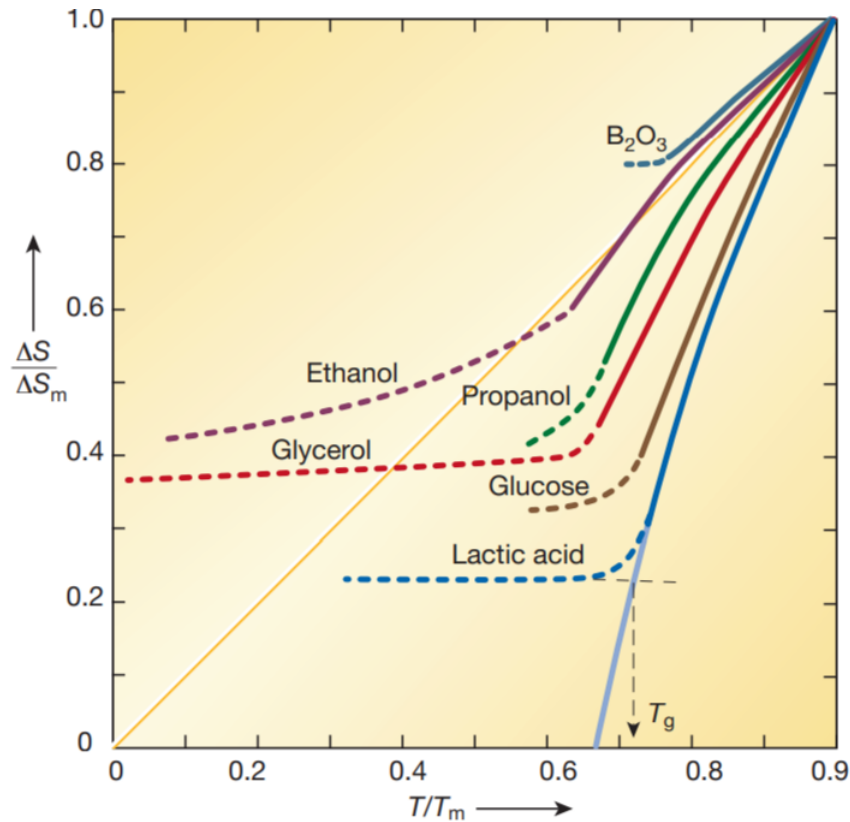


Figure 6 – Rapport d’entropies en fonction du rapport de température extrait de (50) comprenant une projection en traits plein de cette évolution. En pointillés le comportement de verres parfaits (License Springer nature et copyright clearance center 4895520359368 )

Cette théorie tend à expliquer la formation des verres par le refroidissement rapide d’un liquide. Cependant, comme on a pu le voir dans le paragraphe portant sur les définitions, définir une phase par sa formation n’est pas idéale car cela n’est pas nécessairement généralisable. En revanche avec l’apparition d’une entropie propre au verre et l’observation de phénomènes intramoléculaires, c’est à dire observable sur une chaîne isolée, une description qui relierait un mouvement de la chaîne et donc une énergie en fonction de l’évolution de la température du système. (22). Il faut alors trouver des propriétés du verre qui ne dépendent pas du liquide mais qui mettent en lumière de manière explicite ces mouvements intramoléculaires.



### 2.1.4 Adam-Gibbs et la coopérativité

Adam et Gibbs proposent de prendre le problème dans le sens opposé à Gibbs et Dimarzio, c'est à dire qu'ils définissent le verre sans faire directement appel au liquide. Ils se placent dans la zone définie de la transition vitreuse pour observer les variations de comportement des molécules en refroidissant le système. Les auteurs montrent des effets de relaxation à l'intérieur des verres. Ils mettent en place l'idée d'une enthalpie de relaxation proche de la  $T_g$  et avec cette idée de relaxation un comportement dynamique propre aux verres est obtenue. Ce comportement est traduit par l'expression (23) :

$$\tau_H = A \exp\left(\frac{z^* \Delta\mu}{k_b T}\right) \quad [2.4]$$

On observe pour la première fois une dépendance en temps dans l'enthalpie de retard  $\tau_H$ . Une vision de coopérativité  $z^*$ , qui se fera appelée conséquence, est liée à un niveau d'énergie d'activation au dessus duquel s'effectue une transition de deux angles dièdres, dans des sens opposés. Pour reprendre cette équation étape par étape pour saisir toute son importance il faut indiquer ce que l'on entend par coopérativité et quel est le lien entre celle-ci, des énergies d'activations qui seront définies au cours de ce rapport et la température.

Dans les faits ce phénomène n'est pas évident à concevoir dans le cas d'un matériau amorphe tel que les verres. Cependant on a vu que, aussi relative qu'elle soit, la rigidité d'un verre est bien réelle. Cette coopérativité se joue au niveau moléculaire. Il a en effet été démontré que les variations de température provoquent, dans les verres, des mouvements moléculaires coopératifs. Ils correspondent à des mouvements à au sein des chaînes de polymères entraînant d'autres mouvements, d'où le nom de conséquences du mouvement provoqué .

Les mouvements qui s'opèrent par des transitions entre dièdres permettent d'apporter une vision «bulk» de la transition vitreuse, ils peuvent être appréhendés au sein d'une chaîne isolée. Ces mouvements ont été mis en évidence au sein du LPCM (24, 25). Différents modèles de mouvements de chaînes ou de changements de configuration des chaînes de polymères ont été recherchés. Boyer et al.(26) ont déterminé que les mouvements les plus probables au sein d'une chaîne sont ceux qui minimisent le déplacement de la chaîne. De plus, Rigby et Roe montrent l'existence d'un lien entre l'énergie de torsion et la température de transition vitreuse. Ces énergies correspondent soit au passage d'une configuration *gauche*<sup>+</sup> ou *gauche*<sup>-</sup> à *trans* soit au passage de *gauche*<sup>+</sup> vers *gauche*<sup>-</sup> (ou inversement, Figure 18 ). C'est alors qu'apparaît une énergie d'activation qui correspond au niveau d'énergie permettant le passage de *gauche*

vers *trans*. Il a pu être montré par Godey que cette  $E_a$  correspondait à une transition vitreuse à basse température. On a donc désormais une porte d'entrée précise dans la transition vitreuse, soit une énergie qu'il faut atteindre au sein de notre chaîne isolée. Il y a aussi une notion importante qui a été mise en avant, la notion de coopérativité. Cette coopérativité émerge au moment du choix de la théorie qui favorise le mouvement d'une petite portion de la chaîne : la rotation d'une liaison entraîne plus loin dans la chaîne une autre rotation (27–29).

Pour discerner les mouvements intramoléculaires d'une chaîne de polymère la méthode utilisée préférentiellement est la dynamique moléculaire. En fait plutôt que repérer indirectement les mouvements d'une chaîne au moyen de la spectroscopie diélectrique, par exemple, la dynamique moléculaire, sous réserve qu'elle soit bien réalisée permet l'observation directe de ces mouvements.

## 2.2 Objectifs

Après avoir présenté les différentes théories de la transition vitreuse qui vont être utiles dans le cadre de notre projet, il nous faut désormais nous informer sur la technique qui pourra servir nos objectifs au mieux.

Comme présenté tout au long des parties précédentes, l'étude de la transition vitreuse se fait majoritairement dans la matière condensée, notre étude sur une chaîne isolée va être plus exploratoire. C'est à dire qu'il sera crucial de pouvoir étudier les résultats des différentes dynamiques sous plusieurs aspects. La méthode utilisée conventionnellement qui sert notamment à simuler une baisse de température et qui tend à reproduire au mieux la réalité se déroule comme présenté dans la méthode utilisée par Godey et al. (41). Cette méthode permet de simuler une baisse en température du système de manière progressive et avec une vitesse de refroidissement constante. Cependant cette technique est très coûteuse en temps de calcul de par sa nature séquentielle. En effet pour calculer une étape il faut que l'étape précédente ait été complétée. Sachant que cette méthode prenait des semaines à réaliser du fait qu'une baisse complète de température du système se faisant avec des temps d'étape de dynamique de 5 nanosecondes avec des sauts de température de 20 Kelvin. Cette description ne suffira pas dans notre cas, notre objectif est de réaliser des dynamiques dont le temps d'étape est de 20 ns et des pas de température de 10 Kelvin, soit des étapes 4 fois plus longues et 2 fois plus de pas. Avec ces exigences, les temps de calculs seraient trop longs. Il nous a donc paru important de considérer la mise en place d'une méthode alternative pour révéler une  $T_g$  d'une chaîne isolée de polyéthylène.

La possibilité qui s'est tout de suite imposée par des discussions avec le professeur Soldera et ses collaborateurs est de paralléliser la simulation :

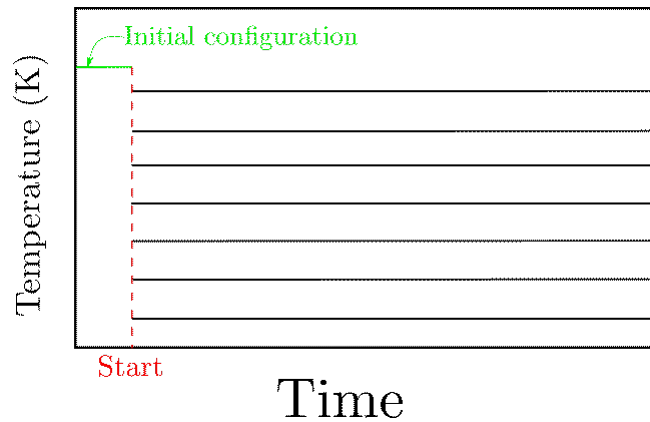


Figure 7 – Schéma de la température en fonction du temps pour la méthode «parallèle»

Cette méthode permet de réduire le temps de calcul car les calculs se font de manière simultanée à toutes les températures. De plus il permet d'envisager une vision intrinsèque d'une transition vitreuse sans tenir compte de la vitesse de refroidissement. Le problème devient donc : premièrement, est-ce qu'une chaîne isolée de polymère possède une température de transition vitreuse ? Dans un second temps, peut-on obtenir une température de transition vitreuse qui soit indépendante de la vitesse de refroidissement ?

Pour mener à bien notre projet de mettre au point une méthode innovante nous allons examiner le système simplifié de la chaîne isolée de PE. Cependant il faut trouver des moyens pour représenter de tels systèmes de la manière la plus réaliste. Or il est impossible de simuler  $10^{23}$  atomes. C'est pourquoi nous utiliserons la dynamique moléculaire qui sera présentée dans la section suivante.

## 2.3 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (MD) nous permet d'avoir accès au comportement microscopique de systèmes thermodynamiques. La fonction principale des méthodes de dynamique moléculaire est de résoudre les équations de mouvement pour chacun des constituants du système. Dans ce sens la dynamique moléculaire est une méthode déterministe où les positions et les vitesses des particules dans le système sont connues à chaque instant (30, 31).

Dans cette section nous exposerons les idées principales concernant la dynamique moléculaire et comment l'utiliser dans le cas des polymères.

### 2.3.1 Modélisation du système

Dans le but de valider le modèle de la  $T_g$  d'une chaîne isolée, il est nécessaire d'utiliser un système connu. C'est pour cela que le polyéthylène a été choisi. Premièrement le polyéthylène est une molécule linéaire de structure simple, ce qui nous permet de pouvoir nous référer à de nombreuses études.

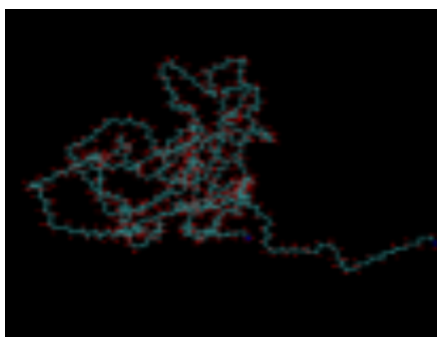


Figure 8 – Chaîne de Polyéthylène modélisée sur MaterialStudio

Les configurations initiales sont modélisées par la méthode de la marche d'auto-évitement de Théodorou et Sutter (32). Cette méthode fixe les monomères les uns aux autres en minimisant l'énergie et en évitant le recouvrement de la chaîne. La simplicité du monomère d'éthylène du fait qu'il n'a pas de ramification rend cette méthode plus simple à réaliser.

Cet attrait du polyéthylène va de pair avec sa composition. La molécule ne contient que deux éléments : le carbone et l'hydrogène. Leurs interactions et comportements sont extrêmement bien documentés dans les bases de données spécialisées (33).

Le choix du polyéthylène est stratégique pour l'observation de la  $T_g$ . En effet Il a été montré que la  $T_g$  est étroitement liée au processus  $\alpha$  (34, 35) des polymères et ce processus est observé, par définition, sur la chaîne principale. Le polyéthylène n'étant qu'une chaîne principale on ne peut pas observer de phénomènes qui peuvent parasiter nos observations.

### 2.3.2 Choisir un intégrateur

L'interprétation des données provenant d'une simulation de dynamique moléculaire est cruciale. Le but d'une dynamique est de faire évoluer le système au cours du temps. Pour cela elle se base essentiellement sur des lois de la physique statistique. Les équations du mouvement sont intégrées. Le thermostat et le barostat de Nosé-Hoover sont utilisés pour mettre le système à température et pression désirées. Les trajectoires qui en découlent sont une suite de configurations dans le temps. Grâce à cette succession de coordonnées et de moments dans le temps, les propriétés thermodynamiques et cinétiques peuvent être obtenues. Comme le montre la Figure 9 le pas d'échantillonnage est essentiel pour maintenir la stabilité de l'algorithme. En effet les erreurs d'approximation de la vitesse instantanée se cumulent au long de la dynamique.

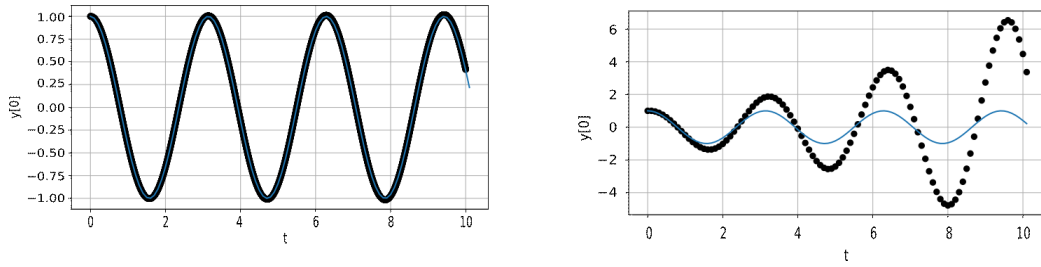


Figure 9 – Position d'un oscillateur harmonique en fonction du temps estimé par la méthode d'Euler. a) pas d'échantillonnage :  $10^{-3}$  b) pas d'échantillonnage :  $10^{-1}$

Comme le montre plus clairement la figure 10 représentant l'espace des phases pour la méthode d'intégration, moins sophistiquée que celle de Verlet, celle d'Euler. Cette méthode ne conserve pas l'énergie et ne respecte pas la trajectoire théorique. C'est un problème important pour un système isolé.

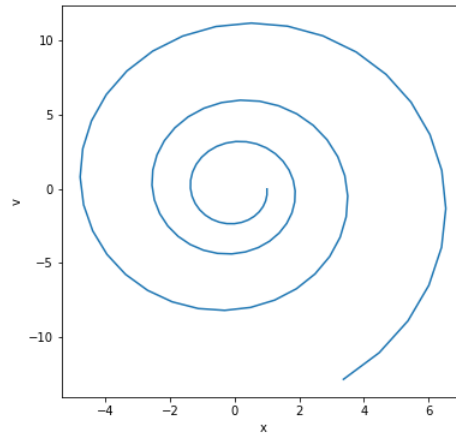


Figure 10 – Espace des phases de la méthode d'intégration d'Euler

L'algorithme alors choisi pour la modélisation repose sur la mécanique newtonienne, c'est l'algorithme de Verlet (36) :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{\mathbf{r}}(t) + O(t^4) \quad [2.5]$$

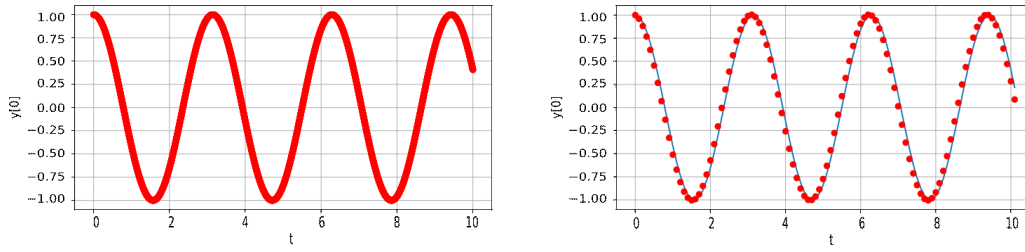


Figure 11 – Position d'un oscillateur harmonique en fonction du temps estimé par la méthode de Verlet. a) pas d'échantillonnage :  $10^{-3}$  b) pas d'échantillonnage :  $10^{-1}$

Comme en atteste l'espace des phases pour la méthode d'intégration de Verlet cette méthode est en accord avec un système isolé ou l'énergie est conservée.

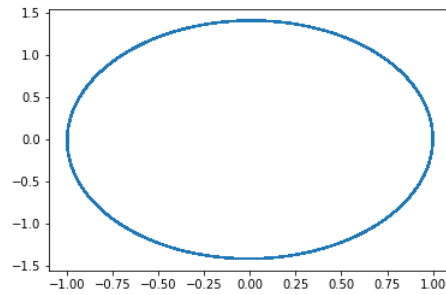


Figure 12 – Espace des phases de la méthode d'intégration de Verlet

Ainsi grâce au vecteur de positions  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}(t \pm \Delta t)$  des particules constituant le système et le temps séparant chaque étape d'intégration ( $\Delta t$ ), il est possible d'animer notre système sans avoir une accumulation d'erreurs rendant les positions trouvées inexploitable. Cependant l'algorithme de Verlet présente un autre problème. En effet, il induit un décalage du temps d'intégration égal à la moitié du pas de temps entre la position et la vitesse d'une particule. Malgré que cette erreur ne croît pas avec la taille de la dynamique, Hockney a développé une variante de l'algorithme qui sera appelé l'algorithme «saut de grenouille» (37) qui permet des intégrations successives selon le schéma :



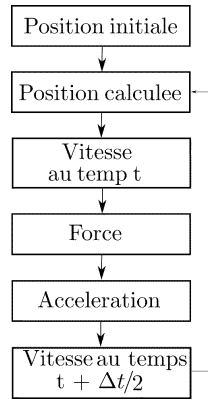


Figure 13 – Déroulement d’une intégration «saut de grenouille»

Avec des intégrations successives comme suit :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(\mathbf{t}) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) \quad [2.6]$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\Delta t}{2} (\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t + \Delta t)) \quad [2.7]$$

Ainsi en connaissant la position initiale de notre chaîne de polyéthylène et après avoir choisi un vitesse initiale (Annexe LAMMPS) de chacun des composants de cette chaîne il nous est possible de suivre l’évolution des positions et vitesses des atomes de la chaîne. La chaîne se met donc en mouvement.

### 2.3.3 Conditions aux limites périodiques

Pour simuler un système amorphe, il est d'usage de considérer les conditions aux limites périodiques.

Dans le cas de l'étude des comportements intramoléculaires l'espace de calcul est limité au volume de quelques chaînes. Or comme on a vu précédemment c'est l'étude du «bulk» qui domine la recherche sur une meilleure compréhension de la transition vitreuse et quelques chaînes ne semblaient pas suffisantes à montrer sans ambiguïté le comportement de solide en masse. C'est pourquoi les conditions aux limites périodiques sont préférées dans ces études.

Les conditions aux limites périodique permettent avec un volume de base contenant le système de retransmettre les données des atomes s'échappant de ce volume au système de la façon suivante :

#### Conditions aux limites périodiques

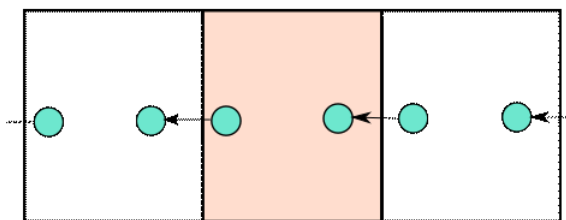


Figure 14 – représentation schématique de conditions aux limites périodiques latérales en 2 dimensions

En 3 dimensions et en mettant des conditions aux limites périodiques sur toutes les faces il faut pouvoir arrêter de calculer les interactions dans un volume infini. Cependant, avoir un matériau condensé infini n'est pas ce que l'on recherche, mais pourtant on va se servir de ces conditions pour amplifier l'effet du vide autour de la chaîne. Un cutoff de l'ordre de 10 Angström est utilisé pour mettre en avant une énergie d'interaction. En effet en plaçant notre chaîne dans une boîte sur-dimensionnée avec des conditions aux limites périodiques, cela nous permet d'affirmer que les effets intermoléculaires de la chaîne sur elle même seront très faibles, et elle ne subira donc pas d'effet de bords. La masse volumique choisie est proche de  $0.03g/cm^3$  et permet donc de dépasser la limite d'interaction ou cutoff de la chaîne avec une de ses images (Figure 15). Si la boîte n'est pas exagérément sur-dimensionnée les conditions aux limites périodiques peuvent faire en sorte que la chaîne ressente son propre effet.

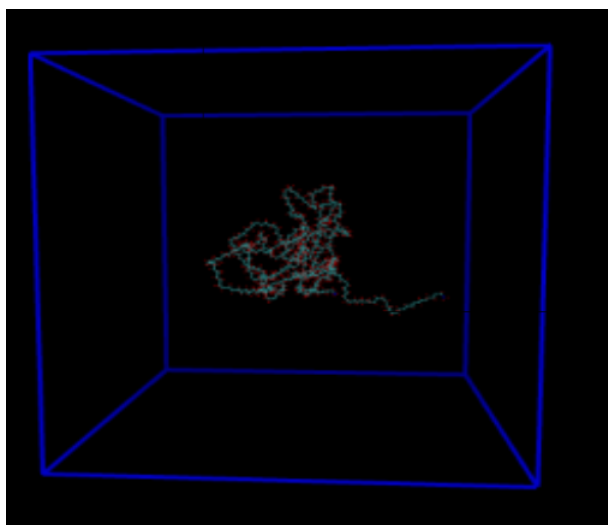


Figure 15 – Molécule de polyéthylène dans la boîte simulation(bleu)

Désormais nous avons nos conditions initiales proprement établies dans une boîte aux conditions aux limites périodiques qui encadrent le système. Afin de pouvoir animer les atomes, il faut toutefois connaître les interactions entre eux. C'est ce qui va être présenté dans le prochain paragraphe.

### 2.3.4 Champ de forces

Dans un champ de forces, sont exprimées toutes les interactions, au sein du système. Il correspond à l'ensemble des paramètres et équations qui régissent les interactions permettant de connaître l'énergie potentielle du système.

Cet ensemble de règles n'est pas universel. Différents champs de forces existent et sont associés à certains systèmes.

Les premiers à avoir vu le jour sont les champs de forces dit de première génération ou champs de forces classiques. Ces champs de forces possèdent un nombre limité de termes. Ce type de champ de forces limite les interactions intramoléculaires à leurs termes harmoniques et les interactions inter-moléculaires à un potentiel de Lennard-Jones et des interactions de charges atomique. Ce type limité d'interactions ne semble ni adaptés à notre étude plus exploratoire ni aux interactions attendues et présentées par Godey et al. (64)

Avec l'augmentation des capacités de calculs et les avancées dans la recherche les champs de forces ont pu se complexifier et surtout se spécialiser. Ces champs de forces sont les champs de forces de deuxième génération. Cette spécialisation permet de choisir un ensemble de «règles» adaptées au système étudié.

Pour l'observation de l'influence de champs électrique ou magnétique au travers d'un système chimique il existe des champs polarisables.

Pour se libérer de la modélisation atome par atome et ainsi pouvoir modéliser des systèmes plus grands sur des temps plus longs, des champs de forces gros grains ont été développés. Ces champs de forces se libèrent de la représentation atomique en modélisant, par exemple, par unité monomérique.

En suivant le progrès technologique, des champs de forces développés par apprentissage machine sont en cours de développement. Ces champs de forces de nouvelle génération vont augmenter leur précision et leur transférabilité.

Cependant, ils ne sont pas utiles pour nos systèmes car les champs de forces plus classiques donnent d'excellents résultats pour les polymères dont il est question dans cette étude. Ce sont toutefois les champs de forces spécialisés qui nous intéressent, en particulier PCFF (polymer consistent force field). En fait, PCFF a été développé pour modéliser les interactions au sein des polymères et a déjà prouvé son efficacité dans le domaine (38, 39).

### 2.3.5 Thermostat

Jusqu'à maintenant la discussion s'est portée sur la résolution des équations newtoniennes du mouvement des particules constituant le système. Comme on a pu le voir avec l'algorithme de Verlet ces intégrations préservent l'énergie du système.

Dans cette partie nous présenterons comment ajuster les paramètres de la dynamique moléculaire pour reproduire des conditions pour une même température.

En vu de notre système qui est isolé et dans le vide nous nous placerons dans l'ensemble statistique canonique. Nous allons nous servir de la mécanique statistique pour faire le lien entre la dynamique newtonienne à l'échelle microscopique et les observables macroscopiques. Pour une température constante, le thermostat de Nosee-Hoover (40) est particulièrement efficace. Cependant les equations de Nosée Hoover, qui régissent ce thermostat, ne correspondent pas à un Hamiltonien. Ces équations sont néanmoins tirées de l'hamiltonien pour l'ensemble canonique : l'hamiltonien de Nosé :

$$H_N(\mathbf{r}, s, \mathbf{p}, p_s) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s) \quad [2.8]$$

Où  $H_N$  est l'hamiltonien,  $\mathbf{r}$  les coordonnées,  $\mathbf{p}$  les moments,  $U$  est un potentiel dans le système de coordonnées,  $Q$  l'action de d'ajustement en unités d'énergie \* temps<sup>2</sup>.  $T$  est la température visée par le thermostat,  $k$  est la Constante de Boltzmann. Quant à la variable  $s$ , elle est introduite avec son moment conjugué  $p_s$  fonctionne comme correction par rapport à la température recherchée.

Comme dit par Tuckerman (40), le problème de l'hamiltonien est qu'il ne permet pas l'application de la dynamique à des cas pratiques de par la rigidité mathématiques qui conditionne l'utilisation de l'Hamiltonien. Il est donc intéressant de le modifier dans le but de rajouter des degrés de liberté au système c'est dans cet esprit qu'a été développé le pseudo-hamiltonien de Nosé-Hoover qui est de la forme (40) :

$$H'(\mathbf{r}, \eta, \mathbf{p}, p_\eta) = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + dNkT\eta \quad [2.9]$$

Où  $\eta$  est un changement de variable non canonique de  $r$ ,  $p_\eta$  est le moment après ce même changement de variable,  $T_\eta$  idem pour la température et  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  est l'hamiltonien du système

dans l'ensemble microcanonique et  $N$  le nombre de particules dans le système.

Ainsi on peut assimiler ce thermostat à une multitude de thermostats chacun reliés à une particule. Cette chaîne de thermostat évite le problème que l'on rencontre avec un thermostat qui régirait tout le système à lui seul. En fait un thermostat seul s'assure de l'énergie cinétique de la cellule entière et peu permettre le développement de points chauds ou froids et mettre en péril la validité d'un algorithme de dynamique moléculaire(40).

Ce thermostat est cependant très utile en dynamique moléculaire des polymères. L'équation [2.9] est le point de départ pour réaliser le thermostat informatiquement. C'est à dire que calculer l'hamiltonien de l'ensemble microcanonique  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  puis ajuster les valeurs de vitesses en fonction de la température désirée par le programme avec les termes  $\frac{p_\eta^2}{2Q} + dNkT\eta$  permet de réaliser un thermostat adapté à une chaîne de polymère. Dans notre cas, le terme que l'on appelle communément la masse inertielle ( $Q$ ) du thermostat représente la fréquence de la mise en oeuvre des ajustements liés à l'ensemble canonique et est de 100 étapes d'intégration.

Dans nos dynamiques moléculaires c'est exactement ce qu'il se passe. L'énergie se calcule dans l'ensemble microcanonique pour un certain nombre de pas car le calcul est moins coûteux en ressources. Ensuite, les rectifications dues à l'ensemble microcanonique sont appliquées.

Les grandes lignes des théories de la transition vitreuse et celles de la dynamique moléculaire sont énoncées, il faut que l'on s'attache aux travaux qui peuvent servir d'inspirations et donc de point de départ à nos travaux.

## 2.4 Point de départ

Dans notre approche pour révéler la température de transition vitreuse d'une chaîne isolée, il est important de s'intéresser aux mouvements moléculaires. Pour ce faire nous utilisons une approche atomistique avec l'emploi d'un champ de forces pcff «polymer consistent force fields». Jusqu'à présent les résultats présentés le sont pour des «bulks». Godey et al. ont mis en place une méthode basée sur la dynamique moléculaire (MD) permettant d'observer les comportements d'un verre (41) (polyéthylène ou polystyrène).

Pour cela Godey et al. sélectionnent dans un premier temps des chaînes de polymères modélisées par marche d'auto-évitement dans une cellule. Par la suite, une série de compressions

et dilatations appliquées à la cellule permet au système d'être à l'équilibre mécanique. S'en suit une montée rapide en température puis une baisse en température séquentielle permettant de donner une vitesse de refroidissement.

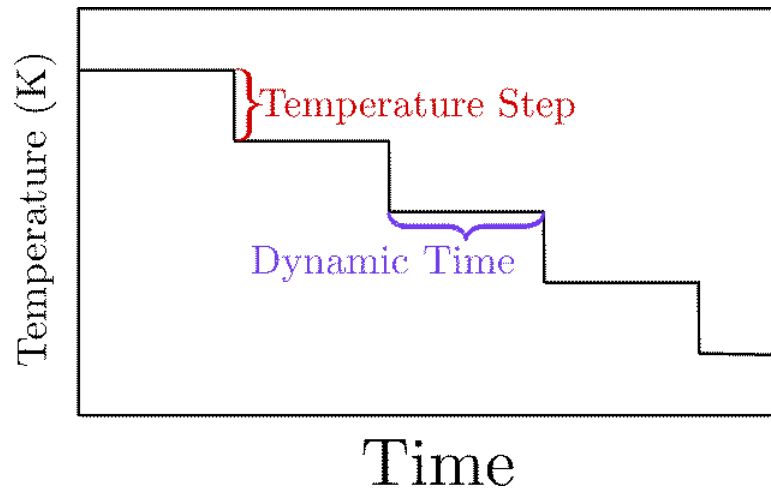


Figure 16 – Évolution de la température en fonction du temps lors d'une dynamique moléculaire «séquentielle»

Cette méthode a fait ses preuves au vu des résultats fournis notamment sur la capacité calorifique à volume constant.

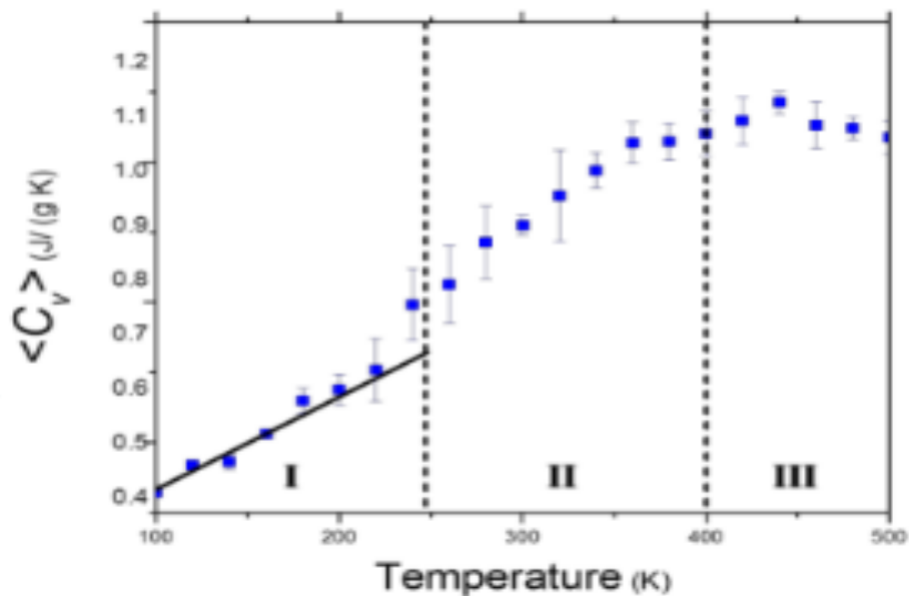


Figure 17 –  $C_V$  en fonction de la température tirée de (41)

Elle a aussi permis de soulever d'autres points qui n'étaient pas détectables expérimentalement. Par exemple, la transition vitreuse est expérimentalement une zone de 2K à 5K. Grâce à cette méthode et à la résolution thermique qu'elle procure on peut affirmer que ce phénomène qui semble si soudain est dans les fait très graduel et révélateur de grand nombre de variations internes. Dans cette même publication le groupe montre aussi un potentielle lien avec une énergie d'activation.

Cette énergie d'activation et notamment les niveaux d'énergie d'activation présente dans les théories (44). font échos à celles de la théorie de Adam-Gibbs. Ainsi en relevant la fréquence des transitions d'angle, le changement géométrique stable d'une liaison, on observe de la coopération (42). Cette coopération est révélée par un phénomène appelé « conséquence » et qui correspond à une transition diédrale provoquée par une autre transition diédrale plus tôt dans le temps et plus loin dans la chaîne. La transition vitreuse d'une molécule peut être, dès lors, clairement définie comme la capacité qu'a une molécule à opérer des changements configurationnels.

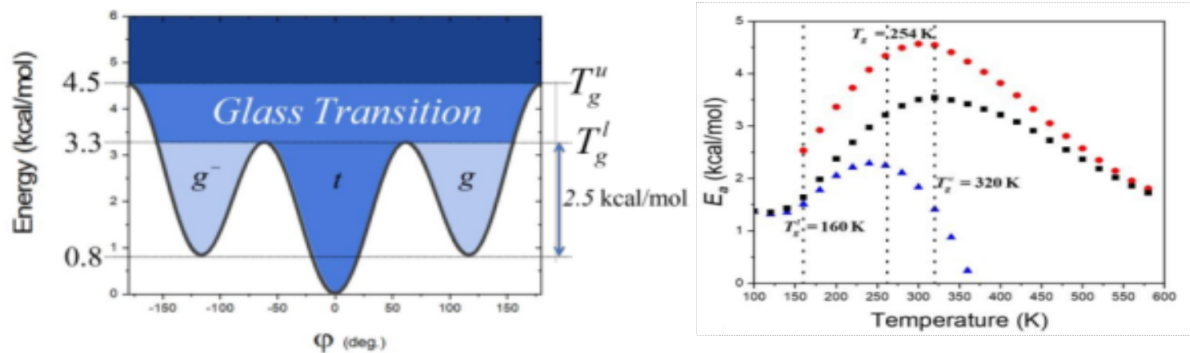


Figure 18 – a) niveaux d'énergies calculés pour PCFF b) Énergie d'activation pour une chaîne de PE calculé : avec conséquences (rouge), sans conséquences (bleu) et en prenant en compte les deux (noir). a et b extrait de (44)



## CHAPITRE 3. Manuscript d'article : Does an isolated single chain of polyethylene keeps a glass transition ?

### 3.1 Résultats et discussion

n° Dans ce chapitre nous présenterons des résultats originaux obtenus grâce à des simulations de dynamique moléculaire et une méthode efficace pour obtenir la transition vitreuse d'une chaîne isolée sans vitesse de refroidissement. Les résultats sont scindés en trois sections. La première décrit la génération des configurations initiales obtenues par Material Studio. Dans la deuxième section nous présenterons le premier manuscrit contenant les résultats principaux ainsi que la méthodologie. Dans un dernier temps nous apporterons des précisions quant au manuscrit ainsi que des résultats plus récents qui n'ont pu figurer dans le manuscrit.

#### 3.1.1 Mise en place de la dynamique moléculaire

##### 3.1.1.1 Sélection des chaînes

Dans un premier temps, et comme discuté précédemment, nous modélisons des chaînes de polyéthylène par la méthode de la marche d'auto-évitement de Théodorou et Sutter (32) avec le logiciel Material Studio. Ces chaînes de polyéthylène sont, pour des raisons d'observation d'effet de taille, de 3 longueurs différentes. Les plus courtes font 100 monomères de long, les plus longues 250 monomères et les intermédiaires à 175 monomères. Pour chaque taille de chaîne 50 chaînes sont modélisées de manière aléatoire (46).

S'en suit la création de la cellule de modélisation, c'est à dire la boîte délimitant la limite du système étudié. C'est justement à ces limites que seront mises en place les limites périodiques lors de la dynamique moléculaire. Pour mettre celles-ci en place il est nécessaire de stipuler une densité de boîte qui déterminera la taille de la boîte en fonction du matériau. C'est à ce moment que les travaux concernant une chaîne isolée et la matière condensée divergent. En effet,

contrairement au matériau en «bulk» il faut que notre boîte soit exagérément sur-dimensionnée par rapport à la taille de la chaîne. On ne veut observer aucun effet d'encombrement.

Avec les 50 boîtes contenant chacune une seule chaîne de PE les premiers calculs ont permis de sélectionner les configurations qui seront utilisées pour générer la dynamique moléculaire. Cette sélection est due au fait que d'une part notre puissance de calcul n'est pas sans limite et que d'autre part le fait que lancer 50 MD serait trop coûteux. Cependant on ne peut pas réduire trop la taille de l'échantillon car il faut qu'il soit significatif. Il a été montré par (41) que le nombre optimal de configurations à étudier est de 8. Pour sélectionner ces 8 configurations nous employons 2 filtres. Le premier est le rayon de giration. Celui-ci doit être compris dans la moyenne  $\pm$  l'écart type. Ce procédé élimine près de 30% des configurations. Le filtre qui éliminera le reste est le critère d'énergie. Pour les configurations qui ont passé le premier test on calcule et classe l'énergie de chaque chaîne de PE puis nous gardons les 8 configurations de plus faible énergie.

### **3.1.1.2 Spécificités de la méthode**

Les spécificités techniques de la méthode sont montrées dans l'annexe LAMMPS de ce document. Cependant il est utile de montrer certains de ces aspects qui ont permis d'augmenter drastiquement la rapidité des calculs tout en expliquant leurs effets sur le comportement de la dynamique.

Contrairement à la matière condensée une chaîne dans le vide se meut au gré des forces qui la dirigent. Il n'est donc pas impossible que la chaîne se déplace dans la boîte jusqu'à atteindre les limites de celles-ci. Bien que ces limites soient périodiques (47) nous ne souhaitons pas que ces calculs se fassent pour la chaîne de PE. On préfère que ces limites amplifient l'effet du vide et ne pas risquer de problèmes de calculs. Pour mettre cela en place c'est la boîte que l'on va déplacer (48). Dans les faits le centre de masse de la chaîne va être calculé à chaque étape d'intégration et le centre de la boîte va être placé à ce point.

Comme nous l'avons montré à plusieurs reprises, la vitesse de calcul et l'exploitation des ressources de calculs sont des limites dans la détection du phénomène de transition vitreuse. Dès lors, l'élimination de calculs superflus. Un de ces calculs superflus est le calcul des mouvements des hydrogènes (49). En effet, les phénomènes liés à la transition vitreuse sont, comme on l'a vu plus tôt, associés à la chaîne principale de la molécule. Dans notre cas ce sont les mouvements des atomes de carbone qui nous intéressent, et seulement eux. On fait alors en

sorte (informatiquement) de figer les liaisons Carbone Hydrogène. La fixation de ces liens à un autre effet, celui de pouvoir doubler le pas d'intégration et le passer de 1 femtoseconde à 2 femtosecondes. Cette augmentation du pas d'intégration n'est pas préconisé sans fixer ces liaisons car les vibrations au niveau des atomes d'hydrogène pourraient provoquer une divergence de la dynamique moléculaire selon le phénomène mis en avant dans la théorie de la dynamique moléculaire (2.2.2).

Dans les faits la méthode parallèle qui est notre objectif permettrait de réaliser des dynamiques beaucoup plus rapidement. Par exemple, les dynamiques de Godey prenaient environ 1 mois alors que la méthode parallèle permet de les faire en une semaine. Sachant que la méthode parallèle est réalisée sur des pas de températures deux fois plus faibles (tout les 10K plutôt que tout les 20K) tout en ayant des durées de dynamiques 4 fois plus longues (20ns à la place de 5ns).

## 3.2 Article

***NB : Le manuscrit suivant est celui soumis au professeur Soldera qui le mettra en forme dans le but de le soumettre pour publication. Pour un besoins de cohérence la numérotation et la bibliographie dans la section article ont été adaptées pour concorder avec le reste du mémoire***

## 3.3 Contribution des co-auteurs

Premier auteur : Poisvert Axel

- A réalisé les différentes dynamiques
- A récolté les données
- A analysé les données
- A réalis les premiers brouillons de cette article

Second auteur : Alvarez-Donado René

- A participé a l'optimisation des dynamique
- A aidé dans l'élaboration de ce brouillon par des corrections et la direction de l'article

Troisième auteur : Fleury Alexandre

- A fournie une partie du code informatique dont il disposait pour la partie "Dynamics" Notement la TACF

Quatrième auteur : Soldera Armand

- A instigué le projet et l'idée d'une méthode parallèle
- A donne un grande partie des corrections
- A Dirigé les travaux

### 3.3.1 Abstract

In this work we provide an efficient method to obtain a glass state regardless a cooling rate. This new method is based on the use of a common initial configuration to generate every cooling step. We use as study model isolated polyethylene chains containing 100, 175 and 250 monomer. The glass transition temperature obtained for the mentioned chains seem to be independent of the size effect as expected according to the free volume theory. Finally, we compared some dynamical and thermodynamical properties of the polyethylene obtained by means of this new method to the results obtained using the conventional quenching process with a cooling rate of 0.5 K/ns.

### 3.3.2 Introduction

Glass transition is a fascinating phenomenon where the macroscopical properties of a material change so drastically, in a matter of few Kelvins, a switch from a rubbery like to solid-like behaviour occurs. These changes are naturally reflected in their bulk moduli or viscosities for example. Such observations begs the question about the lower scales roles on these phenomena. Although glass and glass-forming liquid molecular arrangements does not seem to vary significantly from a nanoscale standpoint their dynamical properties are very much different. The glass transition is a widely studied and documented phenomenon (8, 40, 50). However, it is not yet fully understood. Over the decades it has been studied using different paths. Turnbull and Cohen (16) started by stipulating kinetic rules about why this phenomenon would occur and allowed other researchers like Fox and Flory (18) to deduce properties that have to be expected in bulk through their free volume theory. Later approaches that can be consulted in (51) display thermodynamic and other kinetic behaviours spread through glass forming liquids as well as cooperative behaviours. This has been rendered possible through joined work of experimental and theoretical researchers. One of the fields that has been privileged to link both theory and experiment is molecular simulation (60).

Investigations on these low scales has also been a the subject of both theoretical and experimental investigations. One of these fields of investigation that is of high importance knowing we will work on an isolated system is intramolecular cooperativity (27, 52). Different models of intramolecular interactions have been refined in order to explain why such subtle intramolecular changes were crucial in characterizing the glass transition. Such predictions and calculations were also proven to be experimentally true (33). This reveals solely intramolecular interactions. These relaxation processes along polymer chains and their interactions mean that specific behaviours can be noticed even for an isolated chain of polymer as it has been done for end to end vector characterization( ? ).

In this work we study the glass transition in polyethylene (PE) for multiple reasons. First, it is fairly simple and commonly used completely linear structure that makes it both easy to synthesize and well documented (54, 55). Indeed, decades of studying PE allowed to unveil many of its properties (60) and therefore spread its use in many fields. Also, the understanding of phenomenon happening in PE is crucial to unveil the glassy behaviour of more complex polymers. (41, 44). Then, it has been shown that glass transition mainly involves backbone movements, so called  $\alpha$  processes (56, 57). It is most convenient to use a polymer such as polyethylene, which is only a backbone, in order to notice typical glass transition behaviours without other

processes interfering and possibly blurring the nature of the phenomena we observe. We will use PE to shed light on an efficient way of finding a glass transition ( $T_g$ ).

In the present work we show that a glass transition can be obtained in isolated PE chains using a common initial configuration to generate every cooling step. Following (46, 58) we estimate the glass transition region between  $T_{gu}$  and  $T_{gl}$  and we also show that  $T_g$  only depends on the type of polymer along with MD protocol.

The remainder of the paper is organized as follow : Section II explains how obtain the initial configuration and describes the methodology employed to obtain the glass state ; results are presented in Section III ; and finally, Section IV conveys our conclusions.

### 3.3.3 Methods

#### 3.3.3.1 "Preparing" the initial configurations

Since in molecular dynamics simulations we can only explore a small fraction of the phase space (generally some nanoseconds), the selection of the initial configuration is crucial to adequately describe the system of interest. Therefore, we use the Theodorou-Suter self-avoiding walk procedure and the Meirovitch scanning method, as implemented in *Amorphous\_Cell* code, in order to generate 50 single chains of PE. Moreover, we fixed a very low density ( $\rho = 0.01g/cm^3$ ) to guarantee that the chain is properly isolated.

Once we gathered these configurations, we chose eight of them based on two criteria. The first one, a statistical criterion, which consists in analyzing the radius of gyration and selecting those that the value not be too far from the average value, and the second is purely energetic and consists in selecting the configurations at which had the lower energy (41) . Finally, we repeat this protocol changing the PE chain length with  $N = 100, 175, 250$  in order to investigate the implications of finite size effects.

#### 3.3.3.2 simulation setup and protocol

The simulations are performed using the molecular dynamics open code LAMMPS. The density and temperature are controlled using the Nosé-Hoover thermostat (59) with a damping parameter  $\Delta\tau = 100$  fs. Moreover, we use a integration time of  $dt = 1$  fs, within a cubic box embedded with periodic boundary conditions in all the three dimensions in order to enhance

the isolation factor and prevent any effect that could be caused by the simulation box. The interatomic interactions were described by a compliant polymer force field (PCFF) and the affects due to the long range interactions were computed using the Ewald summation. Since we are considering a phenomenon that needs in depth investigation along the full length of the whole chain we chose a sixth power Lennard-Jones potential which fits the need of smooth short range interaction with a standard global Coulomb cutoff for polymers. It is important to remark that for all simulation performed in this work, our model consist in an isolated chain of PE with three sizes effects namely,  $N = 100, 175, 250$ .

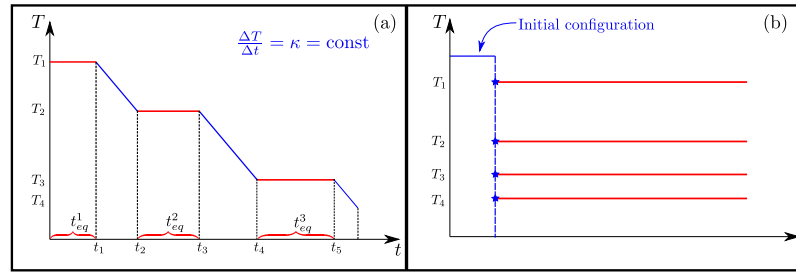


Figure 19 – Quenching process in (a) usual with a depiction of the cooling rate (blue lines) and the portion necessary to make the dynamic converge (red lines) and (b) proposed method (right side) with the selected part of the dynamics that correspond to the time when every step has had time to converge

The standard calorimetric procedure to determine the glass transition throughout simulation is based on to quench the system in a liquid phase using a fast cooling rate and saving some extensive quantity (volume, enthalpy, etc) during the process. The departure from a linear relationship between specific volume and the temperature yields the value of  $T_g$  which corresponds to the transition from the rubbery to the vitreous state. Since we start for a high temperature and sequentially perform the cooling, we call this standard method the sequential. All these ideas are depicted in Figure 19a.

In this work we propose an alternative to the sequential method that allow us to obtain the glass state without a cooling rate in a isolated simulation chain of PE. In fact, we expect to obtain a glass state where we can to treat independently every dynamic step. This method will therefore produce non biased preferential configurations that are usually produced every step of sequential methods. The idea behind this method is to use the same initial configuration, obtained by means of *Amorphous\_Cell*, and equilibrate at different temperatures, above and below  $T_g$ . The cooling rate disappears because every dynamic step is 20 nanosecond long and

starts from the same initial configuration. Then, we remove the history of our system so that a change of configuration that can appear at one part of a sequential dynamic won't have its effects ripple throughout the whole dynamic. Most importantly while scanning such a big temperature range (50K to 600K) in 55 time steps the parallel method saves valuable calculation time. We can then say that this method tackles side effects that would jeopardize our work. We depict these ideas in Figure 19b.

### 3.3.4 Results

The results obtained with the parallel method are all obtained through a similar process of data extraction. This has been done to ensure the coherence of those results. These data were obtained via 20 nanoseconds dynamics sampled every 0.5 nanoseconds as it is shown in *Local dynamics within the glass transition domain*(44). However the whole dynamic steps were not kept as the temperature steps are not equal and this involves differences in data variation. Therefore we only kept the last 5 nanoseconds of every dynamic step as every dynamic step is stabilized by this time.

$$\overline{C_v} = \frac{\overline{\langle U^2 \rangle} - \langle U \rangle^2}{k_B T^2} \quad [3.1]$$

These behaviours of  $C_v$  in function of the temperature and the PE chain length . In order to get to these data we extracted the total internal energy from LAMMPS, Since our system is a single isolated chain it seems to be far from the thermodynamic limit. That is why we will use the fluctuation of the energy insted of the derivative thermodynamic definitio (Equation 1) to calculate the heat capacity for a constant volume ( $C_v$ ).

Figure 20 shows the results obtained for the  $C_v$  of our system with multiple chain length. However we need to investigate more closely our parallel method and question if it shows a reliable behaviour. In Figure 20 we notice first of all that the method obtains consistant results. Then, we see that the temperature range where a transition seem to be happening is the same for all the chain lengths. This means that the size effect, as predicted, of an isolated chain does not vary since this means that the systems have an infinite amount of free volume. This is especially interesting in light of research conducted right this time that would suggest a “fundamental  $T_g$ ” linked to the material and not so much to the cooling rate.



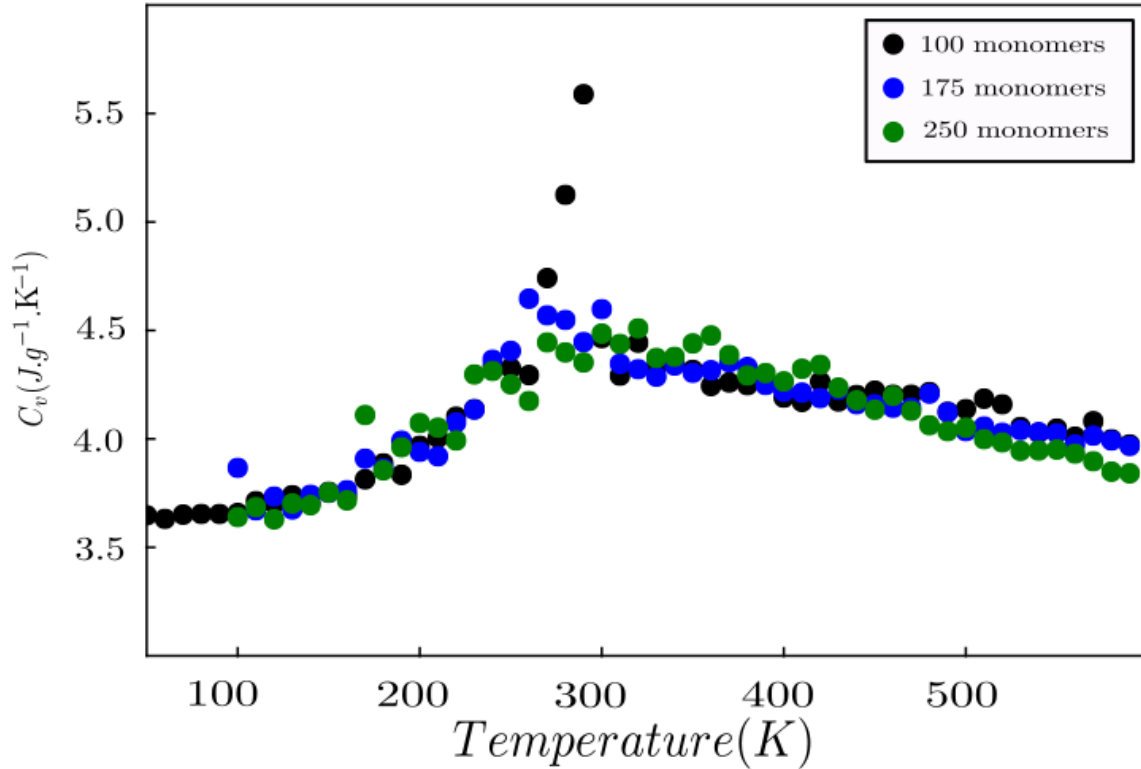


Figure 20 – Constant volume heat capacity in function of the temperature for various chain length using the parallel method

Figure 21 shows the total energy in function of the temperature. In it we notice first of all that liquid behaviours for same length chains but different techniques are the same. This is to be expected because, as stated earlier, the free volume of both systems are comparable. Then, the slope of those plots varies in function of the weight and proves that our method is properly set up in NVT and this will have consequences for  $C_v$ . This plot also highlights that every slope break of the total energy happens in the same temperature area which confirms that there seems not to be a significant variability in  $T_g$  depending on the chain length. Also, on low temperatures we have a difference of behavior depending on the method. This can be explained by the fact that both techniques do not produce the same glass, different cooling rates produce different glasses.

The fitting of the total internal energy in function of the temperature (Figure 22) performed for a chain on PE of length 250 monomers shows us glass transition typical values. The fitting is done in 2 steps. The first steps consists in finding a  $T_g$ , this is done with experimental fitting

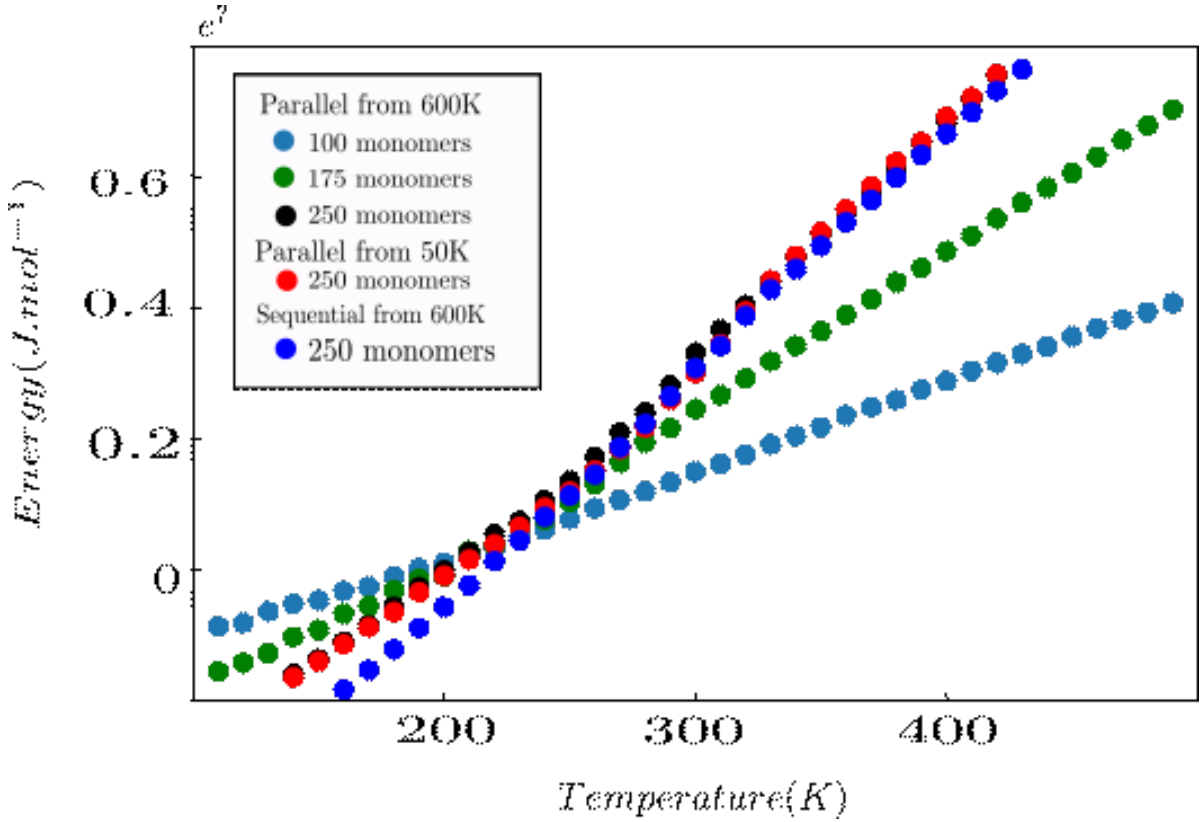


Figure 21 – Total intern energy in function of the chain length and the method used

provided in Separating the configurational and vibrational entropy contributions in metallic glasses (61). The second step consists in a linear regression close to  $T_g$  to see if we can obtain a low glass transition  $T_{gl}$  and an upper glass transition  $T_{gu}$  as it has been documented for molecular dynamics. In this way Figure 22 shows that our method provides a  $T_g$  and a behaviour close to  $T_g$  coherent with the previous works.

Table 1 – Interval of the glass transition over-crank. The values of  $T_{gl}$ ,  $T_g$  and  $T_{gu}$  for the PE chains with  $N = 250, 175, 220$ .

<i>Size</i>	$T_{gl}$	$T_g$	$T_{gu}$
250	210	247	275
175	215	255	293
100	220	259	298

These two description (blue and red lines figure 22) of the expected behaviour of a glass forming liquid around the glass transition allow us to fit the glass (low temperature) and the liquid (high temperature) close to  $T_g$ . Once those 2 fittings are performed we can go on to the next

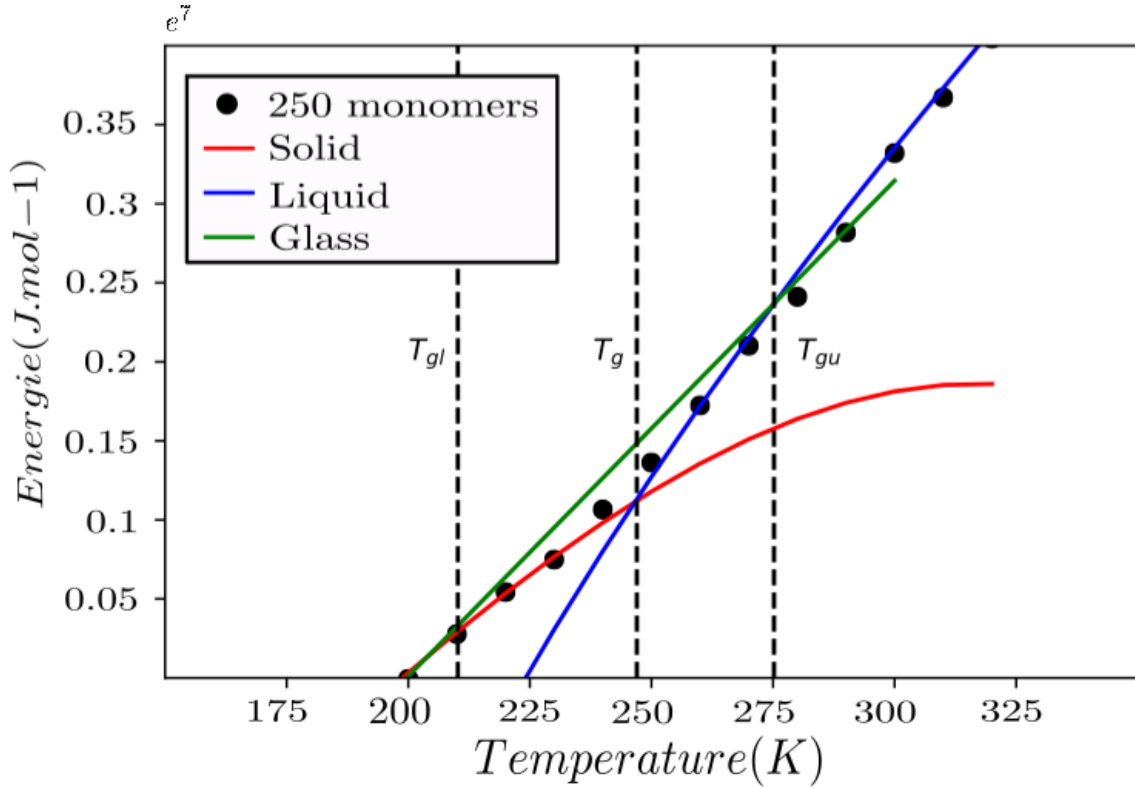


Figure 22 – fitting of constant volume heat capacity in function of the temperature

steps which consists in finding a zone of  $T_g$  limited by an upper and lower glass transition temperature ( $T_{gu}$  and  $T_{gl}$ ) that have been shown in The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect (41) . The interesting point echoing from the previous graph is that the  $T_g$  does not seem to vary significantly. This is probably due to the fact that our system has infinite free volume and therefore no inter molecular interaction and what is consistent with *The glass temperature and related properties of PE. Influence of molecular weight.*(18)

In Figure 23,  $C_v$  as a function of the temperature we can notice what has been the case all along this work is that the glass transition and here, more apparently, the relaxation processes seem to not be affected by the chain length. This graph also emphasizes the side of the parallel method which is the initial configuration independence and the confirmation that the sequential and parallel methods produce two different glasses. the independence of the initial configuration is most noticeable by the red and blue plots. those two plots were performed by using for the first an initial configuration at 600 K and for the second an initial configuration at 50 K. Also the glass obtained with our parallel method seems to be the same with different initial configurations but different from a glass obtains through the sequential me-

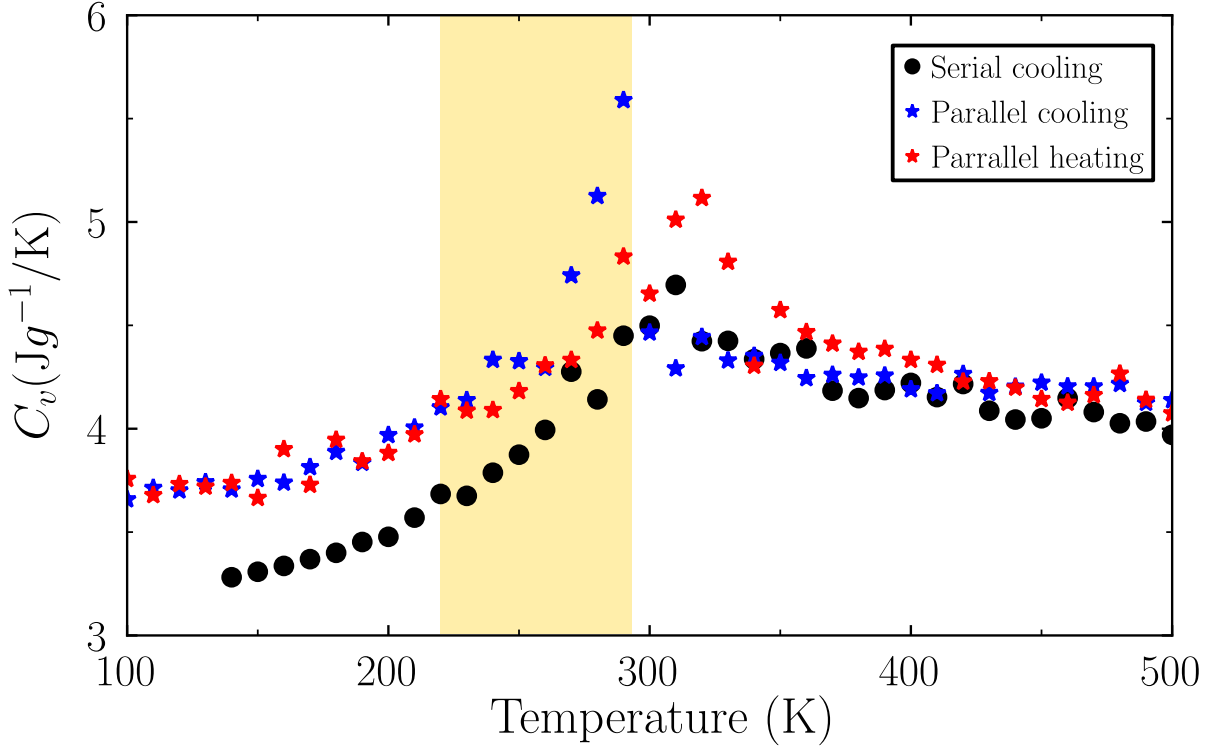


Figure 23 – Comparison of three methods using constant volume heat capacity

thod. This difference is shown by the difference of  $C_v$  in the low temperatures between the black (conventional method) and other plots (red or blue). Also the highlighted temperature range show that the glass transition zone coincides with the  $C_v$  peak tipycal of the relaxation process at  $T_g$ .

### 3.4 Dynamics

In order to validate our method we study the dynamic behavior of the particle during parallel cooling by means of Torsion auto correlation function (TACF) defined as :

$$P_\phi = \frac{\langle \cos\phi(t)\cos\phi(0) \rangle - \langle \cos\phi(0) \rangle^2}{\langle \cos^2\phi(0) \rangle - \langle \cos\phi(0) \rangle^2}, \quad [3.2]$$

where  $\phi$  is the C-C-C angle in the PE chain.

Figure 24 depicts the behavior of TACF for several temperatures. As expected for high temperatures the particles decorrelate very fast ( $\sim 10^{-11}s$ ). However, in the supercooled regime appears a plateau as a result of the dynamical slowing down, and for even lower temperatures, near the glass transition simulation times of the order of nanoseconds are not enough to decorrelate completely the system.

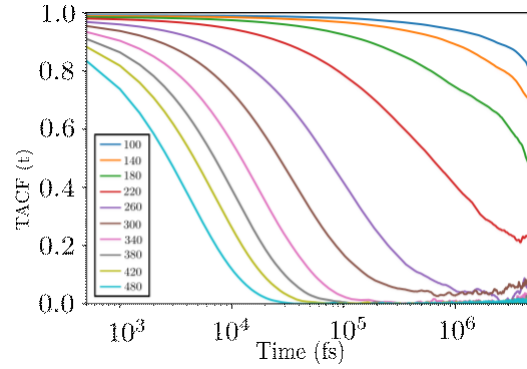


Figure 24 – Torsion auto correlation function in function of time

We also confronted our the data obtained with our single chain of 250 monomers with data obtained for bulk in a more conventional way. To do so we used equation 3 :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_0}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad [3.3]$$

Where  $\langle \tau \rangle$  is the average relaxation time,  $\tau_0$  is the instantaneous relaxation time,  $\beta$  is a stretching parameter and  $\Gamma$  is the gamma function.

The graphical representation of the average relaxation time (Figure 25) for the bulk (in red) was obtained via molecular dynamics of 10 250 monomer chains processed accordingly to F. Godey et al. method.

The strong similarities in the overall dynamical behaviour observed in Figure 25 clearly show that the use of an isolated chain in a proper MD leads to the description of a glass transition. This is all the more emphasized by the fact that the dynamical properties coincide with previous observations. In fact as both figure 23 and 25 show an offset of the glass transition zone when using different methods.

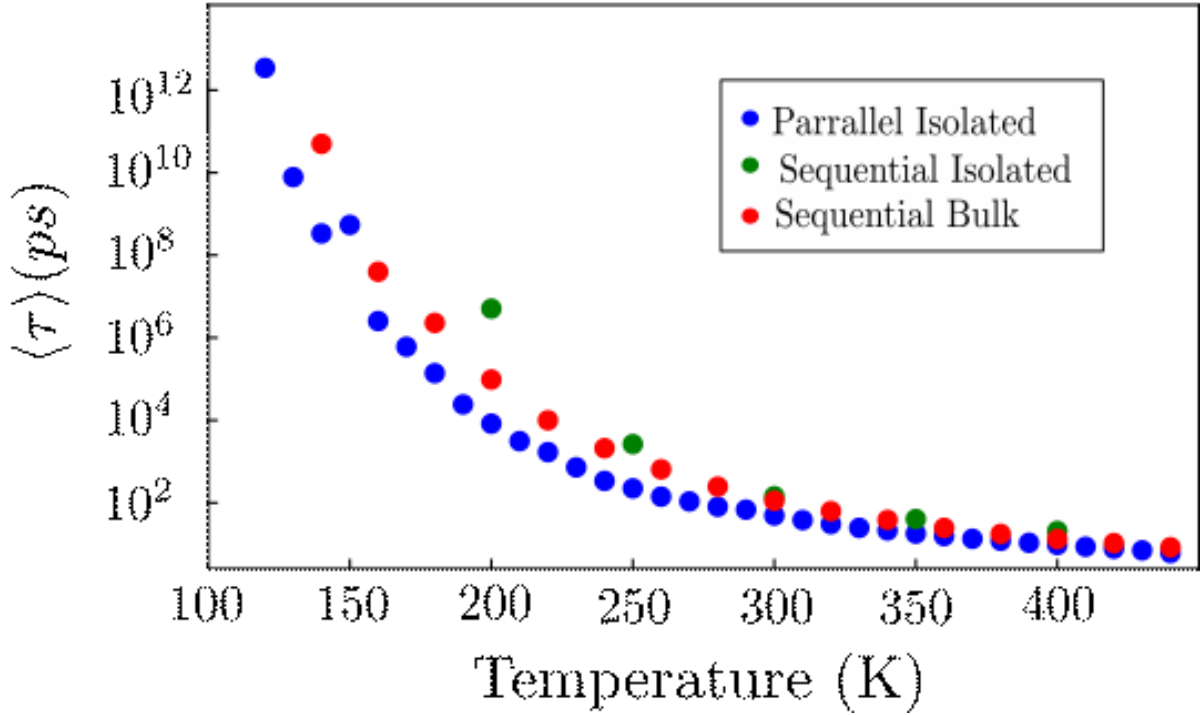


Figure 25 – In green : data obtain via sequential method of an isolated 250 monomers PE chain. In red : bulk data obtained from sequential method with 10 chains of PE being 250 monomers long. In blue : data obtained via parallel method with an isolated chain of PE being 250 monomers long

### 3.4.0.1 Conclusion

The glass transition is a region of temperatures where we can notice both molecular rearrangement and macroscopic properties changes. We have proven here that we can, indeed, reach a glass transition temperature for an isolated single chain of polyethylene. Indeed We showed that our method echoes with the phenomenology provided by literature's staples and very recent works. In spite of our method being vastly different from the sequential method commonly used (Figure 19) we highlighted the importance of the glass transition zone (Figure 22). We displayed in Figure 23 that the parallel method is able to reveal the part of the glass temperature only linked to the nature of the bounds in a polymer, and showed with Figure 24 that this method is not initial condition dependent. Although this method seem promising it still needs further improvement in terms of calculation time and we could also tune it in order to investigate more about activation energies of the polymer's bounds for in order to show what part of the energetical spectrum is displayed in the glass transition of an isolated single

chain of polyethylene.





## CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 4.1 Précisions concernant l'article

#### 4.1.1 Sélection des données

Comme il est indiqué au début de la partie *III RESULTS* de l'article les données sélectionnées pour tous les résultats présentés concernant la méthode parallèle sont les 5 dernières nanosecondes des dynamiques de 20 ns. Ceci est dû à une mise à l'équilibre du système pour les basses températures comme on peut le remarquer sur la figure suivante :

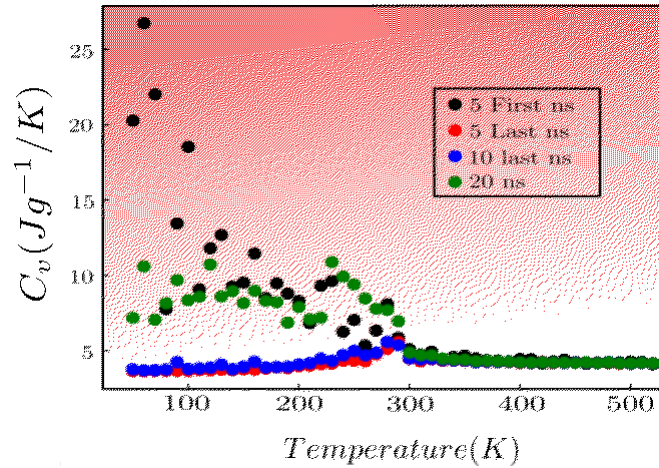


Figure 26 –  $C_v$  en fonction de la température pour différents pas de temps de la dynamique moléculaire

Les données qui ont permis d'obtenir la Figure 22 de l'article viennent donc des 5 dernières nanosecondes de nos trajectoires. En effet, en début de dynamique on constate que la capacité calorifique à volume constant sont identiques pour les trois longueurs. Ces valeurs des capacités calorifiques en  $J.g^{-1}K^{-1}$  sont rassurantes car leur égalité montre une cohérence de la méthode proposée.

La fluctuation au début de la dynamique peut provenir de 2 facteurs principaux dont le deuxième est particulièrement encourageant pour la suite des observations. Le premier est lié à la méthode en elle même. C'est à dire que la plupart des calculs ont été faits comme le montre Figure 26), avec une température initiale plus élevée que toutes les configurations calculées. Ainsi il paraît logique que le système mette plus de temps à se stabiliser pour les températures plus basses car elles sont plus éloignées de la température de la configuration initiale. La deuxième possibilité est moins liée au programme qu'aux phénomènes liés au système et à la température. En effet, il est possible que ce soit un changement de dynamique de la chaîne qui provoque ces fluctuations. Cette hypothèse est d'autant plus attrayante que l'apparition des fluctuations aux basses températures se déroule avant ce qui semble être un pic dans la capacité calorifique à volume constant.

Comme montré dans la Figure 26 il semble que ces fluctuations disparaissent en sélectionnant les 10 dernières nanosecondes de la dynamique. Comme on peut le constater dans le graphe de la Figure 26, des fluctuations demeurent. Il nous a alors paru plus opportun de conserver uniquement l'intervalle des 5 dernières nanosecondes. Pour des raisons d'homogénéité des échantillons et facilité de traitement même s'il ne semble pas nécessaire, au vue de la figure 26, de faire cette sélection sur les hautes températures elle sera tout de même faite.

Désormais tous les résultats présentés proviennent de l'analyse des 5 dernières nanosecondes de dynamique de 20 nanosecondes. Le premier de ses résultats, accessible directement par la dynamique est la variation de l'énergie totale interne ( $U$ ).

#### **4.1.1.1 Énergie totale interne**

Nous allons tout d'abord comparer la nouvelle méthode avec l'approche classique, qui est la méthode séquentielle, en considérant les valeurs de l'énergie totale interne.

Dans la Figure 27 l'énergie interne totale est reportée en fonction de la température pour des polymères de même taille. On y voit une inflexion qui, bien que présente pour les deux méthodes n'est pas de même intensité. Cette zone de température fait écho d'une part à ce qui a été présenté lors de la sélection des données, car cette zone d'inflexion semble être dans la même zone de températures que le début des fluctuations, et d'autre part elle semble être proche des valeurs expérimentales de la  $T_g$  du PE qui est aux alentours de 250K (60) .

La seconde zone de température est la zone des hautes températures. Comme le graphique de

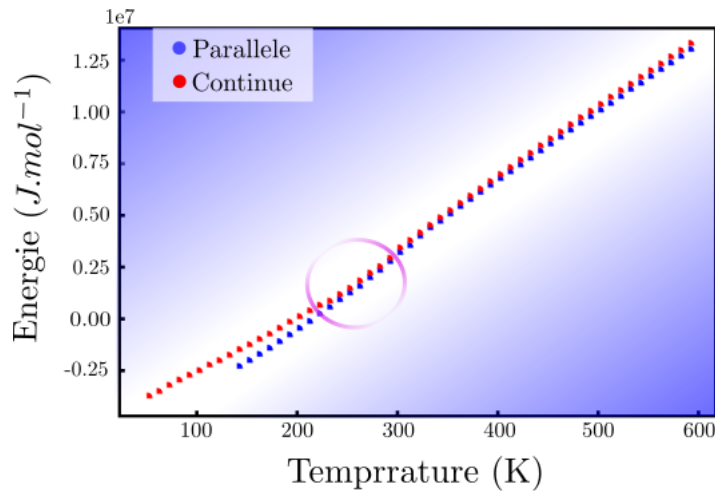


Figure 27 – Énergie totale interne en fonction de la température

la Figure 27 nous le montre, les comportements aux hautes températures des deux méthodes semblent équivalents, et ceci malgré une différence de méthode. C'est à dire que physiquement, à hautes températures les deux systèmes sont équivalents.

En revanche les comportements diffèrent dans la troisième zone d'intérêt qui correspond aux basses températures. Cette différence de comportement peut s'expliquer si la zone entourée de violet est bien une zone de transition vitreuse (Figure 27). Après la transition vitreuse la vitesse de refroidissement devient un paramètre crucial de la formation des verres. Dans le cas où on aurait bien des comportements de verres, en refroidissant, depuis la zone entourée de violet, les verres formés selon les deux méthodes ne seraient pas identiques. En effet, le verre formé par la méthode séquentielle et le verre formé par la méthode parallèle ne seraient pas identiques pour la raison qu'ils n'ont pas la même vitesse de refroidissement. La vitesse de refroidissement pour la méthode séquentielle est constante alors que la méthode parallèle n'a pas de vitesse de refroidissement.

Nous avons observé un comportement s'approchant de celui d'une transition vitreuse pour une zone de transition proche de celle rapportée expérimentalement. Cette zone de transition ainsi que celle à plus basses températures doivent être étudiées plus en détails pour s'assurer de leur nature.

Nous devons ainsi nous poser la question sur la nature vitreuse d'une seule chaîne de polymère à basses températures.

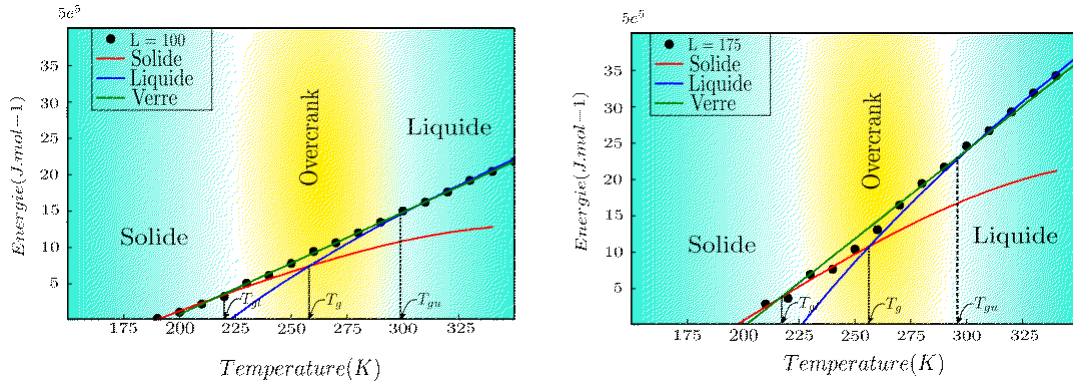


Figure 28 – Énergie totale interne en fonction de la température pour différentes tailles de chaîne.

Les graphiques de la Figure 28 sont les compléments à la Figure 24 de l'article vis à vis des tailles de chaînes étudiées. Le but de ces graphiques est de se concentrer sur la zone de température d'intérêt mise en avant dans la Figure 27 (zone à l'intérieur du cercle violet).

Dans ces représentations graphiques de l'énergie interne en fonction de la température, on voit que le comportement dans la zone de température étudiée est en accord avec la phénoménologie de la transition vitreuse présentée dans le paragraphe sur la théorie. Elle répond à la phénoménologie dans le sens où l'on observe les changements de comportements attendus. En fait la théorie prédit spécifiquement une inflexion dans la zone de transition vitreuse qui est présente dans notre cas à la température usuelle de transition vitreuse pour le PE. Dans les faits, les régressions linéaires aux hautes températures et aux basses températures par rapport à la  $T_g$  donnent des pentes différents. Cependant elle n'est pas seulement en accord avec la phénoménologie dans les hautes et basses températures mais aussi dans la zone de température proche de la  $T_g$ . En fait, dans le cas présent le comportement est aussi en accord avec un ajustement empirique (courbes bleu et rouge) proche de la  $T_g$ . Il est maintenant nécessaire de relier le phénomène observé avec le figure 28 à la  $T_g$  de façon explicite.

Pour cela il paraît intéressant de comparer les graphiques de la figure 28 avec des tendances généralisées à partir de données expérimentales en accord avec la théorie développée plus tôt mais aussi celle développée dans le contexte des solides proche de la transition vitreuse et loin de la température de Debye (45). Ces approximations ne sont valables qu'autour de la  $T_g$ , en effet dans d'autres zones de température les expressions ne sont plus adaptées à notre système. Les termes de l'énergie interne à la  $T_g$  dont la tendance est issue de l'expérience sont tirés

de (61) :

$$U_{solide}(T) = 3.k_B T + \frac{aT^2}{2} + \frac{bT^3}{3} + c \quad [4.1]$$

$$U_{liquide}(T) = 3.k_B T + \frac{dT^2}{2} + \frac{e}{T} + f \quad [4.2]$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ,  $T$  la température et a,b,c,d,e,f des constantes à déterminer.

Précédemment, avec l'énergie totale interne on a pu voir que des différences entre les deux approches se trouvent au niveau des basses températures. Cependant on repère aussi le comportement suggéré par Godey et al. (41) qui est que la transition vitreuse se déroule dans les faits sur une large plage de température. Dans l'article on a reporté les valeurs de cette zone (tableau reportée en Table 2), délimitée par la température de transition vitreuse basse  $T_{gl}$  et la température de transition vitreuse haut  $T_{gu}$ , pour les trois longueurs de chaînes.

<i>Size</i>	$T_{gl}$	$T_g$	$T_{gu}$
250	210	247	275
175	215	255	293
100	220	259	298

Table 2 – Zone de transition vitreuse déterminée par mouvements intramoléculaire de vilebrequin. Les valeurs de  $T_{gl}$ ,  $T_g$  and  $T_{gu}$  Pour des chaînes de PE de  $N = 250, 175, 220$ .

Le phénomène intéressant qui se dessine dans la Figure 27, le Tableau 2 présent dans l'article et les deux figures (Figures 28a et b) précédentes est l'apparente invariabilité de la  $T_g$  en fonction de la masse molaire. La relation de Fox et Flory exprime la mobilité des bouts de chaînes :

$$T_g = T_g(M_\infty) - \frac{K}{M_n} \quad [4.3]$$

Où  $T_g(M_\infty)$  est la température de transition vitreuse d'un polymère de masse molaire moléculaire en nombre infinie, K est une constante dépendante du polymère et  $M_n$  est la masse molaire moyenne en nombre.

On devrait donc observer une évolution importante de cette température de transition vitreuse

avec la masse. Cependant la relation [3.3] a été observée pour la matière condensée et notre chaîne de polymère étant isolée elle ne montre pas de variation de  $T_g$ . Le mouvement des chaînes n'est donc pas délimité par les bouts de chaîne. De ce fait la  $T_g$  reste la même indépendamment de sa masse molaire. C'est donc une découverte nouvelle et des plus intéressantes.

L'énergie totale interne nous a fourni un comportement intéressant des chaînes isolées proche de la  $T_g$ , cependant pour s'assurer de la nature de cette transition ils nous faut des données qui révèlent la présence de la température de transition vitreuse de façon plus remarquable. Pour cela nous allons, comme pour la phénoménologie, nous intéresser à la capacité calorifique à volume constant.

### 4.1.2 Capacité calorifique à volume constant

Comme on l'a vu précédemment, la Figure 22 de l'article met de l'avant l'auto-cohérence de la méthode mais il peut être utile de procéder de la même façon que pour l'énergie. C'est à dire en séparant les différentes longueurs de chaîne afin d'analyser l'effet de taille et les comportements proches de la  $T_g$  pour chacune des tailles.

Notre système étant loin de l'équilibre thermodynamique, il nous faut utiliser les fluctuations de l'énergie interne pour déterminer la  $C_v$  :

$$\overline{C_v} = \frac{\overline{\langle U^2 \rangle} - \langle U \rangle^2}{k_B T^2} \quad [4.4]$$

Figure 29 – Capacité calorifique à volume constant en fonction de la température pour différentes tailles de chaîne.

Tout comme les énergies d'activation, les capacités calorifiques ont été ajustées par des expressions empiriques. Dans les faits les expressions [3.5] et [3.6] sont dérivées des énergies internes total ( $U$ ) décrites dans les relations [3.1] et [3.2]. Elles traitent du comportement de la  $C_v$  aux abords de la température de transition vitreuse :

$$C_{vS}(T) = 3k_B + aT + bT^2 \quad [4.5]$$

$$C_{vL}(T) = 3k_B + dT + eT^{-2} \quad [4.6]$$

Comme sur la Figure 22 de l'article représentant la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et conformément aux observations faites sur l'énergie interne on se rend compte qu'il ne semble pas y avoir d'effet de taille de la chaîne sur la  $T_g$ . En revanche on se rend compte d'un effet de taille sur la méthode de fluctuations. Le pic qui est plus clairement marqué pour la chaîne la plus longue a presque disparu pour la chaîne la plus courte.

De plus, le pic observé dans la figure 22 de l'article correspond avec les zones de transition vitreuse présentées dans les Figures a) et b) dans la figure 28. Cette relation entre  $C_v$  et  $U$  est conforme à ce qui est montré par Kubaschewski et al. (62).

En s'écartant un peu de la  $T_g$ , la méthode parallèle montre un phénomène remarquable avec la  $C_v$ . Ceci est montré par la Figure 25 de l'article qui représente la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température selon différentes méthodes de dynamiques moléculaires. Les 3 graphiques superposés de cette Figure sont réalisés à partir de chaînes isolées. Il est intéressant de remarquer l'effet de la méthode séquentielle et l'importance des configurations intermédiaires et donc de la vitesse de refroidissement. En fait, chaque fin d'étape de dynamique force la configuration qui débute la prochaine étape et élimine donc des possibilités d'évolution du système. Ce phénomène est éliminé par notre méthode et ainsi on obtiendrait un verre unique peu importe la taille du système et surtout peu importe la configuration de départ.

Nous avons donc pu voir la spécificité de la méthode et des méthodes thermodynamiques révélant un comportement proche de la  $T_g$  pour ces observables. Pour s'assurer que la transition que nous observons est clairement une transition vitreuse, c'est à dire que l'on obtient à basses températures, il faut que nous relions ces comportements à la dynamique de la chaîne. Pour rendre compte de la mobilité des chaînes, il faut pouvoir calculer sa relaxation. C'est ce que montre le graphique de la Figure 27 de l'article, et ce qui va être discuté dans le prochain paragraphe.



### 4.1.3 Temps de relaxation

Les temps de relaxation sont calculés à partir des données géométriques issues de la chaîne. C'est à dire que les positions recueillies tout au long des dynamiques nous permettent de connaître les torsions formées par toutes les liaisons  $C-C$  et leur évolution au cours du temps. Pour rappel :

$$P_{\phi} = \frac{\langle \cos\phi(t)\cos\phi(0) \rangle - \langle \cos\phi(0) \rangle^2}{\langle \cos^2\phi(0) \rangle - \langle \cos\phi(0) \rangle^2}, \quad [4.7]$$

Où  $\phi(0)$  est l'angle initial du dièdre considéré et  $\phi(t)$  est l'angle dièdre au temps  $t$ .

Cette évolution au cours du temps nous permet de réaliser le graphique de la Figure 26 de l'article grâce au calcul des fonctions d'auto corrélation présentées comme l'équation 3.2 de l'article et issue de (63) et définie comme fonction d'auto-corrélation de torsion(pour rappel) :

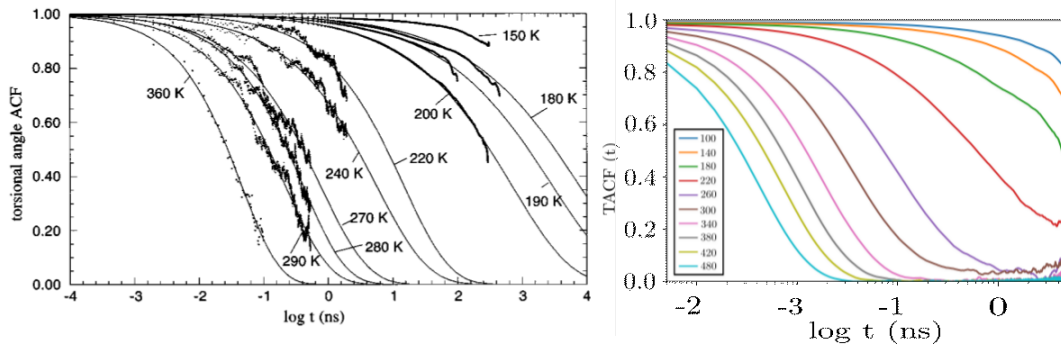


Figure 30 – Fonction d'auto-corrélations de torsion en fonction du logarithme de la température. Le graphique de gauche est extrait de (63). Le graphe de droite est obtenu par la méthode parallèle d'une chaîne isolée .

La manière la plus utilisée pour représenter les comportements est de les ajuster par une fonction en exponentielle étirée Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) de la forme :

$$f(t) = e^{-(\frac{t}{\tau})^{\beta}} \quad [4.8]$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation et  $\beta$  est le facteur d'étirement.

Dès lors il est possible de linéariser nos données et de les transformer de manière à en retirer le

temps de relaxation  $\tau$ . C'est ainsi qu'a été obtenue la représentation graphique 27 de l'article (reportée dans la Figure 31 ci-dessous). Cette dernière confirme les similarités de comportement entre le bulk et les chaînes isolées, montrant ainsi que les dynamiques semblent être de même nature confirmant l'existence d'une transition vitreuse pour les deux. La confirmation d'une dynamique de chaîne proche de celle du bulk peut aussi être observée grâce à l'énergie d'activation des mêmes torsions de liaisons  $C - C$ .

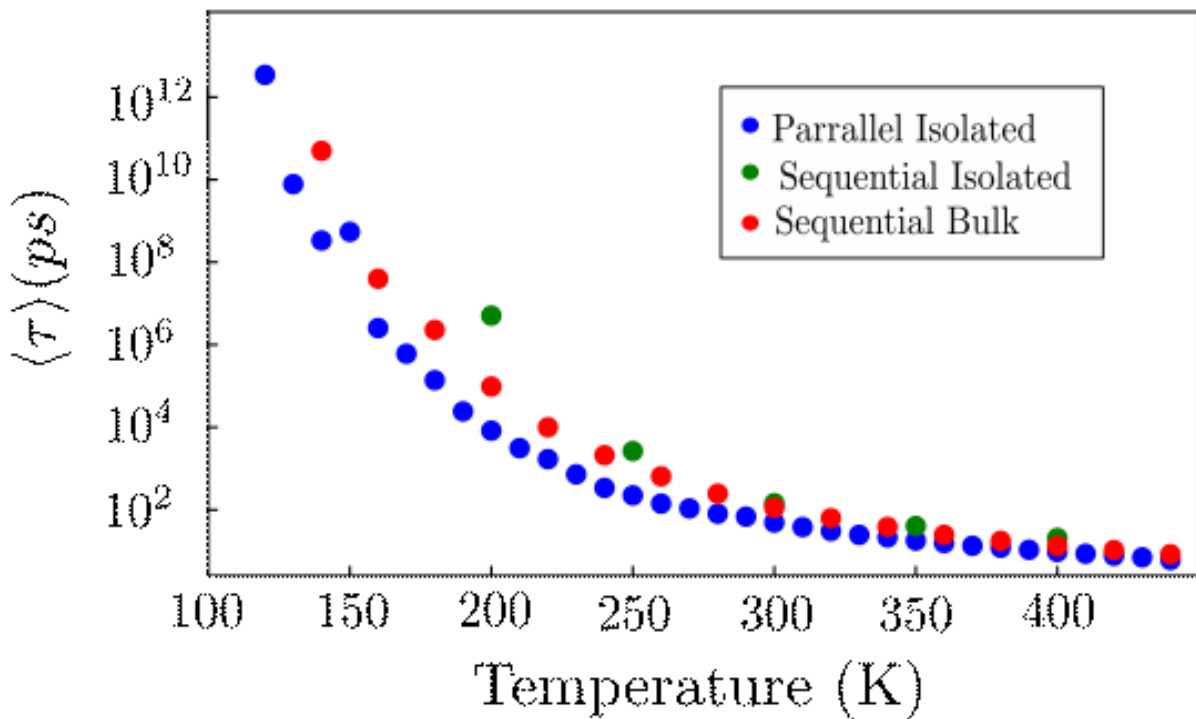


Figure 31 – En vert : données obtenues par méthode séquentielle sur une chaîne isolée de 250 monomères de PE. En rouge : données obtenues par méthode séquentielle sur 10 chaînes de 250 monomères de PE. En bleu : données obtenues par méthode parallèle sur une chaîne isolée de 250 monomères de PE

#### 4.1.4 Énergie d'activation

La connaissance des positions et la connaissance de la variation des angles nous permet de compter le nombre de transitions entre les états rotamériques au cours des dynamiques. Ces transitions correspondent à des mouvements qui accompagnent le passage d'une configuration *trans* à une *gauche* par exemple. Pour être comptée, cette transition doit être stable selon des critères préétablis (64) tel que l'état rotamérique doit durer au moins 1.5 ps.

De plus, comme nous l'avons vu lors de l'introduction il est possible que des transitions angulaires en engendrent d'autres et c'est notamment ce phénomène de coopération intramoléculaire qui intéresse le laboratoire pour pouvoir déceler le comportement vitreux des chaînes isolées.

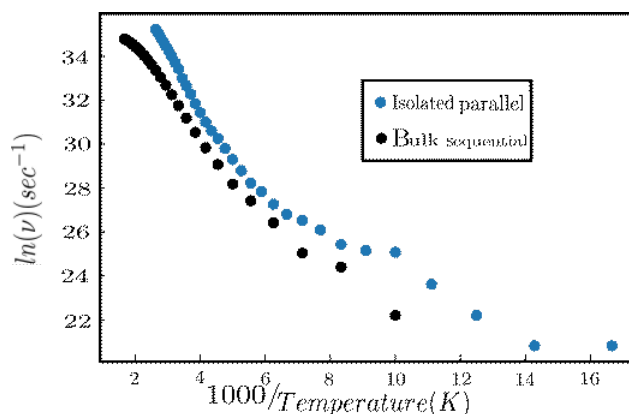


Figure 32 – Logarithme de la fréquence des transitions angulaires avec conséquences en fonction de l'inverse de la température.

La Figure 32 nous montre la ressemblance de comportements entre le PE en phase condensée et la chaîne de PE isolée. Une fois de plus ces ressemblances tendent à nous montrer que l'on peut observer une transition vitreuse pour une chaîne isolée de PE (43) .

Ces fréquences, comme le suggèrent Godey et al. (44), nous permettent d'obtenir une énergie d'activation associée à ces transition angulaires.

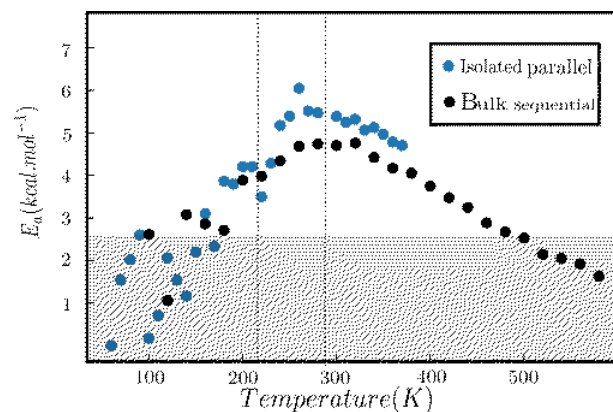


Figure 33 – Énergie d’activation de torsion pour les transitions angulaires avec conséquence en fonction de la température. Entre les pointillés se trouve la zone de transition vitreuse suggérée par l’observation de l’énergie totale interne. la limite entre zone grise et blanche est l’énergie d’activation où apparaissent les phénomènes coopération calculés par Godey [44] (cf. Figure 18).

Le graphe de la Figure 33 présente l’énergie d’action pour les transitions pour lesquelles il y a automatiquement une autre transition entre de états rotamériques sur une autre liaison (conséquence), mais dont l’emplacement reste difficile à trouver et constitue les travaux d’un autre étudiant du LPCM. Les valeurs qui ont été obtenues durant ce travail sont comparées aux données de Godey. Des valeurs comparables sont obtenues. Une étude plus approfondie va suivre ces résultats très prometteurs car ils confirment que la Tg peut être obtenue pour une chaîne isolée.

## Conclusion

Nous avons vu dans l'introduction que malgré une forte utilisation des verres bien des difficultés se cachent derrière cette appellation. En effet de nombreux matériaux entrent dans cette catégories, que ce soit des verres d'oxydes, de métaux, de polymères et autres. Aucune définition ne pouvait correctement englober la totalité de ces verres jusqu'à la définition de Zarzycki "Un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Ainsi pour déceler si une chaîne de polyéthylène peut avoir le comportement d'un verre il faut montrer qu'une chaîne isolée de polyéthylène présente une transition vitreuse.

Cette transition vitreuse qu'il a fallu atteindre fait l'objet d'une phénoménologie permettant de la décrire thermodynamiquement. Cette phénoménologie et les théories de la transition qui ont suivies nous ont permis de déterminer des critères jouant fortement sur cette transition vitreuse et sur la façon qu'ont eu les chercheurs de l'appréhender. Nous avons vu que le volume d'excès  $\Delta V$  joue un grand rôle dans la variation de la  $T_g$  pour les matériaux en phase condensée. Nous avons aussi pu voir que la phénoménologie prédit que la vitesse de refroidissement fait varier l'énergie du verre que l'on obtiendra. En effet, cette vitesse qui permet la non cristallisation du système force aussi le système, par manque de temps pour «scanner» le profil énergétique, à se placer dans un des puits d'énergie non optimal.

En connaissance de ces théories sur la transition vitreuse il nous a été possible de choisir la méthode pouvant le mieux décrire les mouvement de nos chaînes. La dynamique moléculaire nous permet en effet d'observer une chaîne isolée, ce qui ne serait pas possible expérimentalement. Elle nous permet d'avoir accès à l'algorithme d'intégration et à un thermostat qui nous permettent de calculer les propriétés thermodynamiques d'intérêt du système à chaque pas de temps.

Avec les théories sur la transition vitreuse et la connaissance du support de calcul il nous a été possible de prendre appui sur les travaux de Godey et al. qui on pu déterminer la  $T_g$  en simulant plusieurs chaînes dans une cellule en appliquant les conditions aux limites périodiques

permettant de simuler la phase amorphe. Ils ont pu établir qu'ils avaient bien déterminé la  $T_g$  et une zone de transition vitreuse grâce à de multiples analyses du système.

Pour déterminer si notre chaîne isolée de PE présente une zone de transition vitreuse il nous a fallu nous inspirer de ce regroupement de preuves et vérifier qu'elles convergent vers la même conclusion. Mais pour ce faire il a fallu mettre au point une nouvelle méthode appliquée à la dynamique moléculaire : la méthode parallèle. Cette méthode permet de diminuer grandement les temps de simulation. Dès lors, la question de ce projet a été : une chaîne isolée de polyéthylène présente-t-elle une zone de transition vitreuse.

Grâce à la phénoménologie, nous avons pu déceler un comportement intéressant de l'énergie totale interne. En effet, les comparaisons avec des dynamiques séquentielles et la phénoménologie nous ont montré une adéquation des comportements théoriques, expérimentaux en MD et ceux obtenus avec la méthode parallèle.

Grâce à une nouvelle méthode qui nous permet de déterminer les configurations à toutes les températures avec une seule configuration initiale (méthode parallèle) que nous avons comparée à la méthode conventionnelle qui calcule une configuration en fonction de celle de l'étape précédente (méthode séquentielle) il nous a été possible de retrouver ces ressemblances pour la capacité calorifique à volume constant. Le comportement de la capacité calorifique a aussi mis en évidence une zone de transition dilatée (41). Elle nous a aussi montré une invariance de la  $T_g$  dans notre cas de dynamique parallèle pour une chaîne de PE isolée, ce qui est en accord avec la théorie du volume libre. Après avoir montré que nous avions une transition vitreuse pour une chaîne isolée, encore fallait-il savoir si à basses.

Ce phénomène dynamique de relaxation est rendu visible grâce à la connaissance à chaque instant de la dynamique de la position des constituants du système. Ces positions nous donnent les variations géométriques à l'intérieur de la chaîne et nous permettent de connaître la variation dans l'espace de ces constituants. Nous avons donc mis en place la fonction d'auto-corrélation des torsions de chaque température pour notre système. Ces représentations graphiques sont en accord avec la théorie et les observations de Boyd. Nous avons ainsi pu nous servir de l'ajustement d'exponentielles étirées des TACF obtenues par dynamique moléculaire et nous rendre compte que le comportement issu de la méthode parallèle est très proche du comportement obtenu par d'autres méthodes.

Les variations de positions nous ont aussi permis de connaître l'énergie d'activation des liaisons dans notre système et de pouvoir les relier à des phénomènes coopératifs. Bien qu'au début de l'acquisition de ces données et avec la possibilité d'observer cette énergie pour d'autres longueurs de chaînes ces résultats montrent un comportement de notre système analogue à celui présenté par Godey (64).

Ainsi il semble important d'obtenir des résultats complémentaires concernant ces valeurs d'énergie d'activation. Il semble aussi important pour prouver plus catégoriquement la validité de la méthode parallèle de l'employer sur différentes molécules, notamment sur des molécules qui ne sont pas linéaires.

Cependant cette problématique n'enlève rien au potentiel de la méthode et cet inconvénient pourrait être résolu à terme. En effet Pr. Soldera a eu l'occasion de présenter cette méthode à Biovia, qui est l'entreprise qui a développée «amorphous cell», dont nous avons parlé plus tôt. Il s'avère que cette entreprise semble intéressée pour utiliser sa plateforme et essayer la méthode parallèle sur différents polymères. La collaboration avec la capacité et le réseau d'une entreprise tel que Biovia pourrait accélérer l'amélioration de la méthode et préciser son domaine de validité.





## Bibliographie

- [1] Stolen, R. H., Ippen, E. P., Tynes, A. R. Raman oscillation in glass optical waveguide. *Applied Physics Letters*, 20(2), 62-64. 1972.
- [2] MacCready Jr, P. B, Lissaman, P. B. U.S. Patent No. 3,934,922. Washington, DC : U.S. Patent and Trademark Office. 1976.
- [3] Prewo, K. M., Brennan, J. J. . Silicon carbide yarn reinforced glass matrix composites. *Journal of Materials Science*, 17(4), 1201-1206.1982.
- [4] Der Glaszustand. Von Geheimrat Prof. Dr. Gustav Tammann, Göttingen. 123 S. mit 86 Abb. im Text. Leipzig, L. Voss. 8°. Kart. RM 8.70. 1933.
- [5] Scholze, H.. Glass-water interactions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102(1-3), 1-10. 1988.
- [6] Scholze, H. Chemical durability of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52(1-3), 91-103. 1982.
- [7] Zarzycki, J. Glasses and the vitreous state (No. 9). Cambridge university press. 1991.
- [8] Gutzow, I., Schmelzer, J. The vitreous state (pp. 83-86). Berlin : Springer. 1995.
- [9] Smith, H. L., Li, C. W., Hoff, A., Garrett, G. R., Kim, D. S., Yang, F. C., ... Abernathy, D. L. Separating the configurational and vibrational entropy contributions in metallic glasses. *Nature Physics*, 13(9), 900-905. 2017.
- [10] Gabay, M., Toulouse, G. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. *Physical Review Letters*, 47(3), 201. . 1981.
- [11] Schüller, J., Mel’Nichenko, Y. B., Richert, R., Fischer, E. W. Dielectric studies of the glass transition in porous media. *Physical review letters*, 73(16), 2224. 1994.
- [12] Bengtzelius, U., Gotze, W., Sjolander, A. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C : solid state Physics*, 17(33), 5915. 1984.

- [13] Han, J., Gee, R. H., Boyd, R. H. Glass transition temperatures of polymers from molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 27(26), 7781-7784. 1994.
- [14] Godey, F., Fleury, A., Ghoufi, A., Soldera, A. The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect. *Journal of Computational Chemistry*, 39(5), 255-261. 2018.
- [15] Cohen, M. H., Turnbull, D. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5), 1164-1169. 1959.
- [16] Turnbull, D., Cohen, M. H. Free-volume model of the amorphous phase : glass transition. *The Journal of chemical physics*, 34(1), 120-125. 1961.
- [17] Turnbull, D., Cohen, M. H. On the free-volume model of the liquid-glass transition. *The journal of chemical physics*, 52(6), 3038-3041. 1970.
- [18] Fox, T. G., Flory, P. J. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. *Journal of Polymer Science*, 14(75), 315-319. 1954.
- [19] Debenedetti, P. G., Stillinger, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825), 259-267. 2001.
- [20] Stillinger, F. H. Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox. *The Journal of chemical physics*, 88(12), 7818-7825. 1988.
- [21] Gibbs, J. H., DiMarzio, E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3), 373-383. 1958.
- [22] DiMarzio, E. A., Gibbs, J. H., Fleming III, P. D., Sanchez, I. C. Effects of pressure on the equilibrium properties of glass-forming polymers. *Macromolecules*, 9(5), 763-771. 1976.
- [23] Adam, G., Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The journal of chemical physics*, 43(1), 139-146. 1965.
- [24] Yong Jin and Richard H. Boyd Subglass chain dynamics and relaxation in polyethylene : A molecular dynamics simulation study, Departments of Materials Science and Engineering and of Chemical and Fuels Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112

- [25] DiMarzio, E. A., Gibbs, J. H. Chain stiffness and the lattice theory of polymer phases. The Journal of Chemical Physics, 28(5), 807-813. 1958.
- [26] Kumler, P. L., Boyer, R. F. ESR studies of polymer transitions. 1. Macromolecules, 9(6), 903-910. 1976.
- [27] E. Helfand, «Theory of the Kinetics of Conformational Transitions in Polymers,» The Journal of Chemical Physics, vol. 54, n°
- [28] T. Kanaya, T. Kawaguchi et K. Kaji, «Local Dynamics of Some Bulk Polymers above T<sub>g</sub> As Seen by Quasielastic Neutron Scattering,» Macromolecules, vol. 32, pp. 1672-1678, 1999.
- [29] R. Boyd et S. Breitling, «The Conformational Analysis of Crankshaft Motions in Polyethylene,» Macromolecules, vol. 7, 16, pp. 855-862, 1974.
- [30] Pant, P. K., Han, J., Smith, G. D., Boyd, R. H. A molecular dynamics simulation of polyethylene. The Journal of chemical physics, 99(1), 597-604. 1993.
- [31] Rigby, D., Roe, R. J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition. The Journal of chemical physics, 87(12), 7285-7292. 1987.
- [32] D. N. Theodorou, U. W. Suter. Macromolecules, 18, 1467-1478. 1985.
- [33] Misawa, M., Kanaya, T., Fukunaga, T. Local structure of polyethylene melt studied by pulsed neutron total scattering. The Journal of chemical physics, 94(12), 8413-8419. 1991.
- [34] Alegria, A., Guerra-Echevarria, E., Goitiandia, L., Telleria, I., Colmenero, J. alpha.-Relaxation in the Glass Transition Range of Amorphous Polymers. 1. Temperature Behavior across the Glass transition. Macromolecules, 28(5), 1516-1527. 1995.
- [35] Cervený, S., Schwartz, G. A., Bergman, R., Swenson, J. Glass transition and relaxation processes in supercooled water. Physical review letters, 93(24), 245702. 2004.
- [36] L. Verlet, «Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,» Physical Review, vol. 159, n° 98-103, 1967.
- [37] R. Hockney, «Potential Calculation and some Applications,» Methods Computational Physics, vol. 9, pp. 136-210, 1970.

- [38] Heinz, H., Lin, T. J., Kishore Mishra, R., Emami, F. S. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures : the INTERFACE force field. *Langmuir*, 29(6), 1754-1765. 2013.
- [39] Sun, H. COMPASS : an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(38), 7338-7364. 1998.
- [40] Tuckerman, M. Statistical mechanics : theory and molecular simulation. Oxford university press. 2010.
- [41] Godey, F., Fleury, A., Ghoufi, A., Soldera, A. The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect. *Journal of Computational Chemistry*, 39(5), 255-261. 2018.
- [42] Wu, R., Kong, B., Yang, X. Conformational transition characterization of glass transition behavior of polymers. *Polymer*, 50(14), 3396-3402. 2009.
- [43] Boyd, R. H., Gee, R. H., Han, J., Jin, Y. Conformational dynamics in bulk polyethylene : A molecular dynamics simulation study. *The Journal of chemical physics*, 101(1), 788-797. 1994.
- [44] Godey, F., Fleury, A., Soldera, A. Local dynamics within the glass transition domain. *Scientific reports*, 9(1), 1-9. 2019.
- [45] , S. H. The Oxford solid state basics. OUP Oxford. 2013.
- [46] Soldera, A., Metatla, N. Glass transition of polymers : Atomistic simulation versus experiments. *Physical Review E*, 74(6), 061803. 2006.
- [47] LAMMPS documentation, boundary command, [https](https://lammmps.sandia.gov/doc/boundary.html) :
- [48] LAMMPS documentation, fix recenter command, [https](https://lammmps.sandia.gov/doc/fix_recenter.html) :
- [49] LAMMPS documentation, fix shake command [https](https://lammmps.sandia.gov/doc/fix_shake.html) :
- [50] Debenedetti, Pablo G and Stillinger, Frank H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410, 6825, 259-267. 2001.

- [51] Gibbs, Julian H and DiMarzio, Edmund A. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28, 3, 373-383. 1958.
- [52] Russell, E Vidal and Israeloff, NE. Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition. *Nature*, 408, 6813, 695-698. 2000.
- [53] Kim, JM and Edwards, BJ and Keffer, David J and Khomami, B. Dynamics of individual molecules of linear polyethylene liquids under shear : Atomistic simulation and comparison with a free-draining bead-rod chain. *Journal of Rheology*, 54, 2, 283-310. 2010.
- [54] Wunderlich, Bernhard. Motion in polyethylene. II. Vibrations in crystalline polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 37, 6, 1207-1216. 1962.
- [55] Peacock, Andrew. Handbook of polyethylene : structures : properties, and applications. 2000.
- [56] Angell, C Austin and Ngai, Kia L and McKenna, Greg B and McMillan, Paul F and Martin, Steve W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of applied physics*, 88, 6, 3113-3157. 2000.
- [57] Soldera, Armand. Comparison between the glass transition temperatures of the two PMMA tacticities : A molecular dynamics simulation point of view. *Macromolecular symposia, Wiley Online Library*. 133, 1, 21-32. 1998.
- [58] Soldera, Armand and Grohens, Yves. Cooperativity in stereoregular PMMAs observed by molecular simulation. *Polymer*, 45, 4, 1307-1311. 2004.
- [59] Evans, Denis J and Holian, Brad Lee. The nose–hoover thermostat. *The Journal of chemical physics*, 83, 8, 4069-4074. 1985.
- [60] Wunderlich, B. Thermal analysis of polymeric materials. Springer Science Business Media. 2005.
- [61] Smith, H. L., Li, C. W., Hoff, A., Garrett, G. R., Kim, D. S., Yang, F. C., Abernathy, D. L. Separating the configurational and vibrational entropy contributions in metallic glasses. *Nature Physics*, 13(9), 900-905. 2017.
- [62] Kubaschewski, O., Alcock, C. B., Spencer, P. J. Materials Thermochemistry. Revised. Pergamon Press Ltd, Headington Hill Hall, Oxford OX 3 0 BW, UK. 363. 1993.

- [63] Jin, Y., Boyd, R. H. Subglass chain dynamics and relaxation in polyethylene : A molecular dynamics simulation study. The Journal of chemical physics, 108(23), 9912-9923. 1998.
- [64] Godey, F., Bensaid, M. O., Soldera, A. Extent of the glass transition in polymers envisioned by computation of mechanical properties. Polymer, 164, 33-38. 2019.

## ANNEXE 1 : LAMMPS : économie de temps de calcul

Lors de ce projet plusieurs options ont été ajoutées à l'algorithme de base afin d'augmenter la rapidité de la dynamique. Ici nous allons présenter ces options.

La première solution mise en place est une méthode d'économie des ressources du processeur. Ceci est possible grâce à l'option LAMMPS *balance*. Cette méthode permet la gestion des tâches attribuées au processeur. Par défaut on se trouve dans le cas de la Figure A.1. C'est à

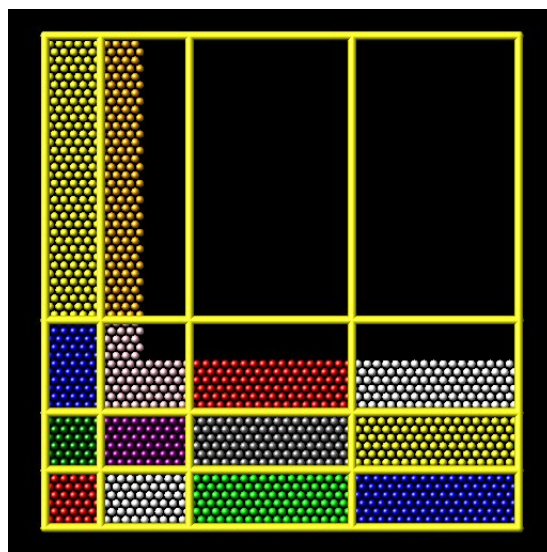


Figure 1 – schéma de répartition des calculs sur le processeur méthode statique

dire que les tâches se répartissent sans priorité en sollicitant plus certaines parties du processeur que d'autres. Dans notre cas cela aurait pu être un souci sachant que notre boîte est en grande partie vide et qu'assez vite, notre système se regroupe en pelote. Ainsi sans cartographie du processeur celui-ci aurait été sur-sollicité pour les calculs émanant du centre de la boîte et pas sollicité du tout pour le reste de la boîte qui est vide. Il faut ainsi mettre en place le protocole de gestion des calculs.

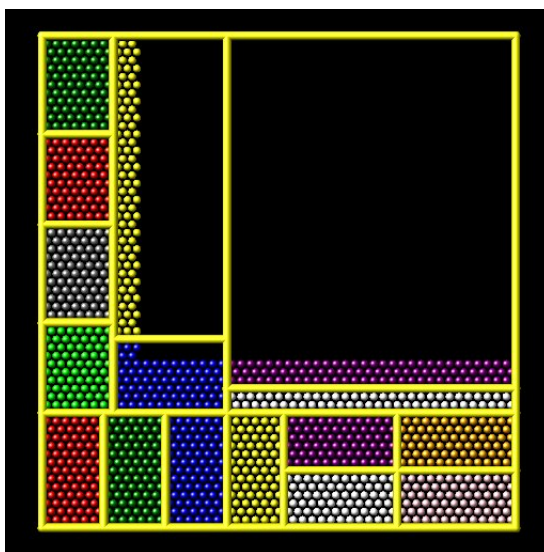


Figure 2 – schéma de répartition des calculs sur le processeur méthode dynamique

La gestion des calculs se fait simplement en distribuant la charge processeur sur la surface complète de celui ci et ainsi éviter les écarts de sollicitations trop importants, comme montré en A.2.

La seconde solution mise en place est connexe à la solution précédente. Cependant plus que jouer sur les ressources informatiques directement on peut faire en sorte d'avoir moins de calculs à traiter. Pour cela nous avons utilisé l'option *shake* qui fixe la longueur des liaisons hydrogènes. Sans ce mouvement de vibration de ses liaisons il est possible d'augmenter le pas de la dynamique moléculaire sans que la précision de l'intégrateur en pâtisse. On va aussi utiliser l'option *recenter* qui après le calcul du centre de masse de la molécule remplace ce dernier à des coordonnées qu'on lui précisera, dans notre cas c'est le centre de la boîte de simulation.



## ANNEXE 2 : Python et adaptabilité

Ici non plus on ne s'intéressera pas au code en tant que tel mais plutôt à son applicabilité et aux différentes façons de procéder dans un exemple : le traitement des conséquences.

Précédemment ce calcul se faisait avec une méthode intuitive de lecture de fichier source. C'est à dire que le programme lit ligne par ligne le fichier d'entrée et par divers moyens compare les lignes entre elles. Le point fort de cette méthode est que lorsque des travaux se concentrent sur une même molécule et sur une longue durée on connaît le code par coeur et les modifications sont assez aisées à mettre en place. Cependant, cette option n'offre aucune modularité et est très compliquée pour qui ne l'a pas conçue. En effet avec un nombre différent d'atomes ou la précision des données, des chiffres signifiés, varie par exemple, c'est le nombre de lignes ou le nombre de caractère par ligne qui change et tout le reste du script s'écroule.

C'est pourquoi en réécrivant différents programmes sous forme matricielle on obtient des scripts fiables pour toute longueur de chaîne, tout type de transition et compréhensible en peu de temps car beaucoup moins complexe, en terme de fonctions et connaissance du langage de programmation, et court. De plus les opérations entre tableaux sont beaucoup plus rapide que la lecture caractère à caractère :



Figure 3 – Principe de fonctionnement de la récupération des transitions

Dans les faits la création de la matrice se fait en fonction du fichier d'entrée, elle se crée au fur et à mesure pour chaque pas de temps, ce qui forme des images matricielles de la dynamique et offre l'adaptabilité du script. Pour ce qui suit le *Rank* est la position de l'atome dans la molécule grâce à laquelle on retrouvera l'atome dans toutes les images qui suivent au cours de la dynamique. L'atome aura comme information sa position et l'état de transition dans lequel il est, c'est en quelque sorte une donnée angulaire.

Ainsi, en parcourant la matrice atome par atome dans le sens de la chaîne et pas de temps par pas de temps dans le sens de la dynamique on peut observer tous les comportements de transition simultanément. En additionnant la colonne de transition directement on a le nombre total de transitions en fonction du temps grâce aux pas de temps. En prenant des critères d'espace, par exemple  $Rank + 10$ , et des critères de temps  $timestep \pm 1000$  et  $\neq 0$  on peut voir ce qu'il se passe incrémentalement plus loin dans la chaîne (avant et après l'atome étudié) et plus loin dans un temps imparti afin de trouver une autre transition qui serait une conséquence. Avec cela on a le nombre de transitions avec conséquences et en prenant le complémentaire on a le nombre de transitions sans conséquences. Sachant que la donnée de transition a aussi un angle il est possible aussi de préciser le type de transition angulaire subit par l'atome étudié et celle de la conséquence.